АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXXIII

ВЫПУСК 9 СЕНТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

К ШЕСТИДЕСЯТИЛЕТИЮ

Президента Академии наук СССР академика А. Н. НЕСМЕЯНОВА

Глубокоуважаемый Александр Николаевич!

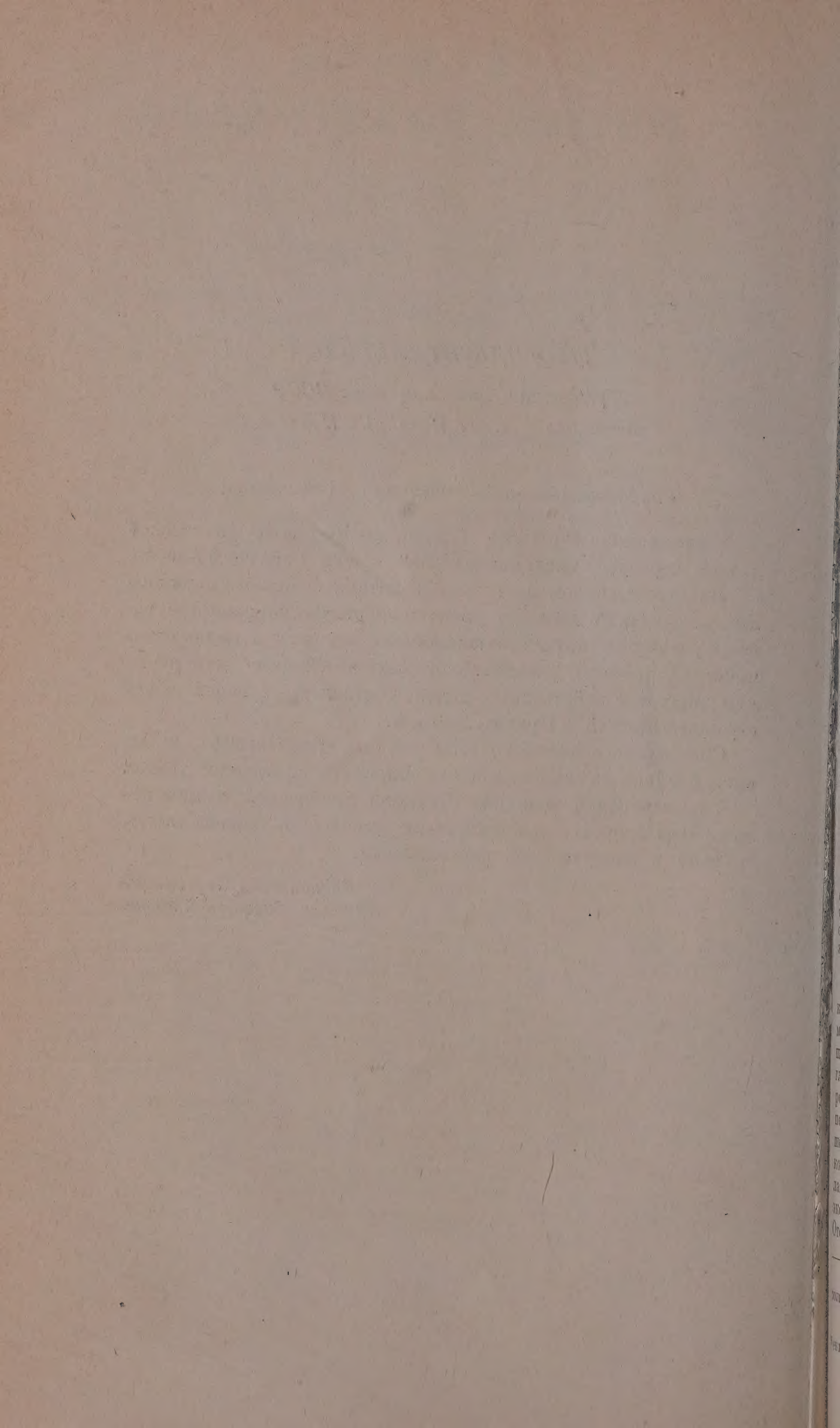
Редакционная коллегия и редакция Журнала физической химии сердечно поздравляет Вас с днем Вашего 60-летия.

На ответственном посту руководителя основного научного центра нашей Родины Вы умело и энергично направляете работы ученых по изучению важнейших научных и научно-технических проблем, развитие которых необходимо для решения народнохозяйственных задач, поставленных перед нашей страной Партией и Правительством.

Силой своего научного таланта Вы прокладываете новые пути в одной из самых сложных областей современной химии.

Редколлегия и редакция Журнала физической химии желают Вам здоровья и дальнейших успехов в Вашей многогранной и плодотворной деятельности.

Редколлегия и редакция
Журнала физической химии



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 9

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ВИСКОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков и А. Я. Розенберг

Инфракрасные спектры целлюлозы, подвергшейся действию концентрированных щелочей, почти не исследовались. В. Н. Никитин [1] рассматривал особенности частоты водородной связи в мерсеризованной целлюлозе, в работе [2] исследовались спектры целлюлозы различной структурной модификации. В последнем случае авторы не интерпретировали изменений в спектрах. Для уменьшения светорассеяния мерсеризованной целлюлозы они помещали ее в минеральное масло. В областях поглощения масла спектр целлюлозы не изучен.

Экспериментальная часть

В настоящей работе инфракрасная спектроскопия применена для исследования целлюлозы, регенерированной из одной партии в различных стадиях технологического процесса вискозного производства (до ксантогенирования). Специальная методика [3] позволила значительно уменьшить светорассеяние волокнистых целлюлоз без применения иммерсионных сред. Это дало возможность анализировать изменения в спектрах в области 2—13 μ.

Спектры поглощения записывались на инфракрасном спектрометре ИКС-11 с призмой NaCl. Ширина щели монохроматора в области 2,5—6,5 μ — 0,15 *мм*; 6,5—8,6 μ — 0,3 *мм*; 8,6—13 μ — 0,5 *мм*. Источник радиации — штифт Нернста с током накала 0,5 А. Накал лампочки усилителя ФЭОУ-12—1,4 V; соотношение скоростей барабанов фотобумаги и длин волн 4/3. Толщина исследуемых спрессованных образцов целлюлозы варьировалась в пределах 15—30 μ (измерения выполнены на оптиметре ИЗВ-1). Для исключения ошибок при измерении толщин сравниваемых образцов, а также погрешностей, вносимых прибором, мы приводили значение коэффициента поглощения в области 2000—2300 $см^{-1}$ к одной Величине *. В результате этого при ошибке измерения коэффициентов поглощения в 5—10% погрешность при сравнении этих величин в разных объектах не превышала 3—5%.

На рис. 1** представлены спектры в области 4000—1500 $см^{-1}$. Разные кривые относятся к целлюлозам, обработанным 17,5% NaOH в разное время и затем регенерированным. Не обнаружено смещения полосы поглощения гидроксилов, включенных в водородную связь — 3330 $см^{-1}$. Это согласуется с данными В. Н. Никитина [1], полученными при анализе спектров мерсеризованной целлюлозы в области 1,4—1,5 μ. Интенсивность полосы 3330 $см^{-1}$ также не изменяется и, следовательно, не происходит уменьшения числа гидроксилов. Полоса 1650 $см^{-1}$ обусловлена деформационным колебанием молекул воды. По поглощению в этой области контролировалась увлажненность целлюлозы, высушенной предварительно в вакуумном эксикаторе над P_2O_5. Спектры снимались в специальной осушенной кювете. Отсутствие увеличения поглощения в области частоты C=O (1740 $см^{-1}$)

---

* В данном спектральном интервале пропускание целлюлозных образцов равной толщины должно совпадать.

** В приведенных в настоящей работе спектрах по оси ординат отложено значение $k = \frac{1}{d}\lg(I/I_0)$, отнесенное к слою в 0,01 *см*.

показывает, что при мерсеризации, измельчении и предсозревании не происходит сколько-нибудь заметного окисления.

В области 1550—1180 *см*$^{-1}$ (рис. 2) наблюдались значительные изменения спектра: сильное уменьшение интенсивности полос 1430, 1340 и 1325 *см*$^{-1}$, меньшее — полос 1290, 1225 *см*$^{-1}$; интенсивность полосы 1360 *см*$^{-1}$ почти не изменяется.

Поглощение в области 1430 *см*$^{-1}$ однозначно относится к внутреннему деформационному колебанию групп CH_2 [4]. В области 1290 и 1225 *см*$^{-1}$ могут лежать частоты внешних деформационных колебаний группы CH_2, связанных с изменениями координат φ и χ, введенных в [5] при расчете спектров нормальных парафинов. Следовательно, после обработки целлюлозы концентрированной щелочью происходит заметное уменьшение интенсивности полос деформационных колебаний групп CH_2.

Из этих результатов с достоверностью следует, что так называемая мерсеризованная целлюлоза не идентична по характеру групп CH_2 с исходным продуктом. Это явление до настоящего времени не было обнаружено (см., например, монографию [6]).

Полосы 1360, 1340 и 1325 *см*$^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям первичных гидроксилов разных поворотных изомеров *. Уменьшение интенсивности полос 1340 и 1325 *см*$^{-1}$ при сохранении поглощения в области 1360 *см*$^{-1}$ свидетельствует о частичном изменении структуры у шестого углеродного атома.

Указанные химические превращения в целлюлозе происходят в первые 30 мин. процесса мерсеризации. Предсозревание не приводит к дальнейшим изменениям в этой области спектра.

Уменьшение интенсивности полосы групп CH_2 при мерсеризации нельзя свести к окислению первичных гидроксилов кислородом воздуха в щелочной среде. Как показали наши измерения, уменьшение числа групп CH_2 при окислении двуокисью азота первичных гидроксилов сопровождается пропорциональным уменьшением интенсивности всех трех полос: 1360, 1340 и 1325 *см*$^{-1}$ [8]. В мерсеризованной целлюлозе полоса 1360 *см*$^{-1}$ практически сохраняется **.

Спектр мерсеризованной целлюлозы характерен также увеличением поглощения в области 910 *см*$^{-1}$ (рис. 3). Интенсивная полоса в этой области специфична для спектров диальдегидцеллюлозы и дикарбоксилцеллюлозы, содержащей значительное количество альдегидных групп [8, 9]. Альдегидные группы в целлюлозе не находятся в свободном состоянии, а либо гидратируются, либо вступают в гемиацетальную связь [10].

В спектре хлоральгидрата CCl_3— CH(OH) полоса 910 *см*$^{-1}$ не обнаружена. Сильное поглощение в области 910 *см*$^{-1}$ в спектре диальдегидцеллюлозы обусловлено, по всей вероятности, симметричным валентным колебанием гемиацетальной связи C—O—C [4].

В спектре алкалицеллюлозы (рис. 4 кривая *3*), алкалицеллюлозы, промытой абсолютным этиловым спиртом, а также в спектре целлюлозы, подвергнутой гидролизу серной кислотой (рис. 5 кривые *2*, *3*), повышение интенсивности полосы 910 *см*$^{-1}$ не происходит. Из рассмотрения рис. 5 следует, что увеличение поглощения в области 910 *см*$^{-1}$ происходит лишь после ухода химически связанной щелочи, независимо от характера регенерации целлюлозы. Следовательно, увеличение поглощения в области 910 *см*$^{-1}$ в спектре мерсеризованной целлюлозы нельзя объяснить накоплением альдегидных групп за счет окисления кислородом воздуха или гидролиза при отмывке щелочи. Нужно допустить, что это обусловлено изменением структуры целлюлозы в процессе мерсеризации.

* Согласно [7] частота деформационного колебания C—O—H в метиловом спирте равна 1340 *см*$^{-1}$. При избирательном окислении целлюлозы двуокисью азота (расходе групп CH_2OH) все три полосы исчезают.

** Мы получили спектры целлюлозы, мерсеризованной на воздухе и в вакууме. Они оказались идентичными.

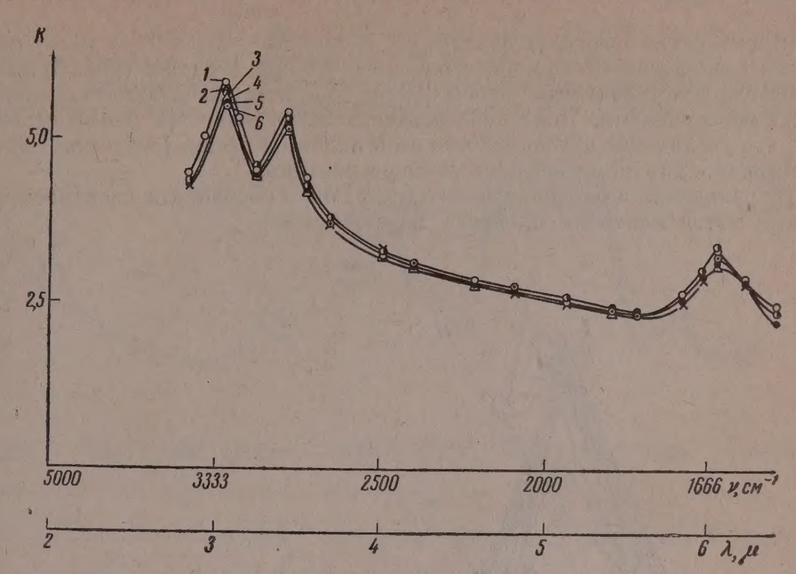


Рис. 1. Спектры исходной и регенерированной целлюлозы в области 4000—1500 $см^{-1}$: *1* — исходная целлюлоза; *2* — регенерированная после мерсеризации; *3* — после размола; *4*, *5*, *6* — соответственно через 3, 9 и 18 час. предсозревания

Рис. 2. Спектры исходной и регенерированной целлюлозы в области 1550—1180 $см^{-1}$: *1* — исходная целлюлоза; *2* — регенерированная после мерсеризации; *3* — после размола; *4*, *5*, *6* — соответственно через 3, 9 и 18 час. предсозревания

Рассмотрение спектров целлюлозы в области 910 $см^{-1}$ на различных этапах технологического процесса вискозного производства (рис. 3) показывает, что интенсивность полосы 910 $см^{-1}$ достигает предельного значения после мерсеризации. Последнее подтверждает сделанный ранее вывод о том, что увеличение интенсивности этой полосы в рассматриваемом случае специфично для самого процесса мерсеризации.

На основании вышеизложенного может быть разработан спектроскопический метод контроля процесса мерсеризации.

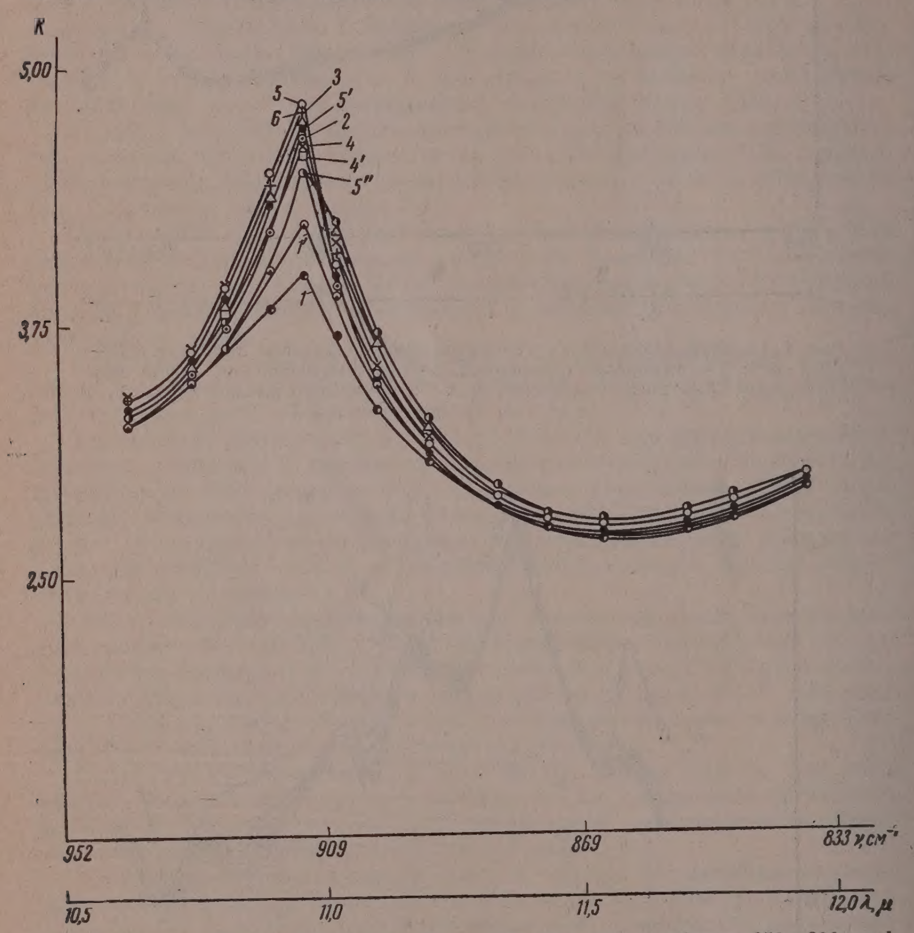


Рис. 3. Спектры исходной и регенерированной целлюлозы в области 950—830 $см^{-1}$: *1* — исходная целлюлоза; *1'* — регенерированная через 30 мин. мерсеризации; *2* — осле конца мерсеризации; *3* — после размола; *4*, *4'*, *5*, *5'*, *6* — после каждых 3 час. предсозревания

Представляло интерес исследование взаимодействия щелочи с гидроксильными группами целлюлозы. Из рис. 4 видно, что в спектре щелочной целлюлозы происходит сильное уменьшение поглощения гидроксилов в области 3330 $см^{-1}$. Это непосредственно доказывает химическое связывание гидроксилами целлюлозы NaOH. Детальное исследование этого вопроса продолжается.

В спектре щелочной целлюлозы наблюдается увеличение поглощения в области 1850—1360 $см^{-1}$ (особенно сильное в пределах 1550—1400 $см^{-1}$), уменьшение интенсивности полосы 1150—950 $см^{-1}$ и появление новой поло-

сы 870 $см^{-1}$. В области 1290 и 1225 $см^{-1}$ спектры алкалицеллюлозы и исходной целлюлозы практически совпадают.

После промывки алкалицеллюлозы абсолютным этиловым спиртом увеличение поглощения в области 1850—1450 $см^{-1}$ исчезает. По-видимому, в этой области поглощает адсорбированная целлюлозой щелочь. В области 870 $см^{-1}$ может лежать частота валентного колебания O—Na.

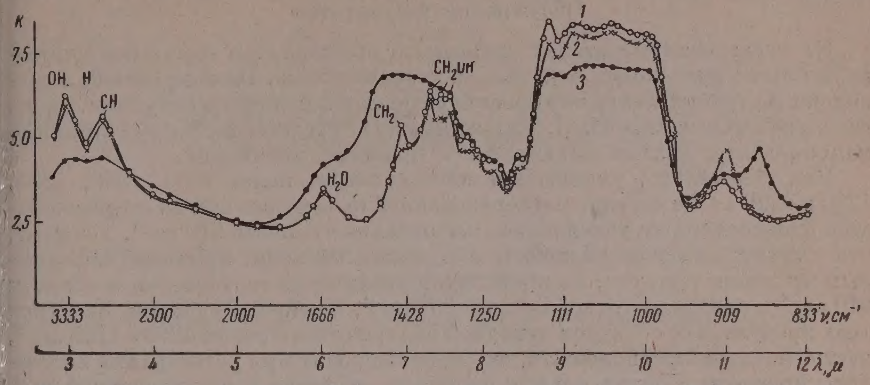


Рис. 4. Спектры: *1*—исходной, *2*—регенерированной и *3*—щелочной целлюлозы

В пределах 1150—950 $см^{-1}$ в спектре целлюлозы наблюдается сильное сплошное поглощение, обязанное наложению многих полос. Здесь лежат

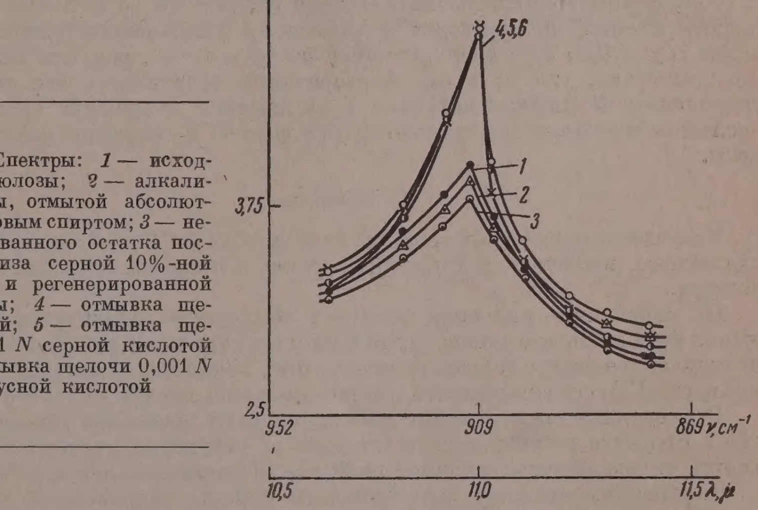


Рис. 5. Спектры: *1* — исходной целлюлозы; *2* — алкалицеллюлозы, отмытой абсолютным этиловым спиртом; *3* — негидролизованного остатка после гидролиза серной 10%-ной кислотой и регенерированной целлюлозы; *4* — отмывка щелочи водой; *5* — отмывка щелочи 0,001 *N* серной кислотой и *6* — отмывка щелочи 0,001 *N* уксусной кислотой

частоты колебаний глюкозидной связи C—O—C, C—O, C—C, радикала CH_2OH, піранового кольца. Все эти колебания сильно взаимодействуют друг с другом и выделение полос, характерных определенной связи, лишено смысла. В спектре регенерированной целлюлозы заметных изменений в этой области не происходит (за исключением появления слабой полосы 980 $см^{-1}$).

Поглощение в области 1150—950 $см^{-1}$ чувствительно к разрыву глюкозидных связей. Значительное уменьшение интенсивности этой полосы наб-

людалось нами в спектрах целлофана и нитроцеллюлозы. Поэтому заметное уменьшение поглощения в области 1150—950 $см^{-1}$ в спектре алкалицеллюлозы, естественно, отнести за счет деструкции целлюлозы в процессе мерсеризации.

Обсуждение результатов

На исследованных этапах вискозного производства окисление целлюлозы или не происходит, или весьма незначительно. Поэтому можно предположить, что окисление не является основным фактором деструкции. Очень вероятно высказанное Н. И. Никитиным [11] предположение о деструкции макромолекул силами натяжения в процессе набухания.

Как отмечалось, уменьшение интенсивности полос 1430, 1340, 1325, 1290 и 1225 $см^{-1}$ в спектре мерсеризованной целлюлозы всегда сопровождается одновременным увеличением поглощения в области 910 $см^{-1}$. Тот факт, что в спектре алкалицеллюлозы и алкалицеллюлозы, промытой абсолютным этиловым спиртом, не происходит увеличения поглощения в области 910 $см^{-1}$ и появление новой полосы 980 $см^{-1}$, а также совпадение спектров этих продуктов со спектром исходной целлюлозы в области 1290 и 1225 $см^{-1}$, дает основание предположить, что происходящие при регенерации целлюлозы процессы и определяют в основном свойства мерсеризованной целлюлозы.

Значительное уменьшение интенсивности полосы групп CH_2 в мерсеризованной целлюлозе по сравнению с исходной, говорит о специфике групп CH_2 в этих целлюлозах.

Уменьшение интенсивности полосы гидроксилов (3333 $см^{-1}$) в спектрах высушенных образцов алкалицеллюлозы дает возможность предположить, что в данных условиях не исключена алкоголятная форма взаимодействия OH целлюлозы с NaOH.

Увеличение времени взаимодействия целлюлозы со щелочью (процесс предсозревания) не приводит к заметному уменьшению интенсивности полос групп CH_2 в регенерированной из щелочного продукта целлюлозе. Следовательно, уже за время мерсеризации практически все первичные гидроксилы целлюлозы вступают в химическое соединение со щелочью; последнее предполагает проникновение щелочи в основную массу целлюлозы.

Выводы

Исследованы инфракрасные спектры в области 2,5—13 μ сульфитной целлюлозы, щелочной и гидратцеллюлозы в процессе вискозного производства.

На основании сравнения спектров обнаружено значительное уменьшение интенсивности полос групп CH_2 в спектре мерсеризованной целлюлозы по сравнению с исходным продуктом. Уменьшение интенсивности полос групп CH_2 сопровождается увеличением поглощения в области 910 $см^{-1}$.

Проведенные спектральные измерения дают основание предположить, что в процессе регенерации целлюлозы ее структура претерпевает изменения, определяющие основные свойства мерсеризованной целлюлозы.

Сильное уменьшение интенсивности полосы гидроксилов в спектре тщательно высушенного образца щелочной целлюлозы указывает на образование в процессе сушки алкоголята целлюлозы.

Белорусский государственный университет
Минск
Завод искусственного волокна
Могилев

Поступила
10.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Никитин, Вестн. ЛГУ, № 3, 33, 1950.
2. H. Forziati and Rowen, J. Res. Nat. Bur. Standards, 116, 38, 1951.

3. Р. Г. Жбанков, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, Серия физ.-тех., № 1, 15, 1956.
4. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, М.— Л., 1949.
5. Б. И. Степанов, Ж. физ. химии, 19, 197, 1945.
6. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, М., 1953.
7. Б. И. Степанов, Ж. физ. химии, 20, 917, 1946.
8. Р. Г. Жбанков, Оптика и спектроскопия, т. IV,318, 1958.
9. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Леншина, В. Иванова. Изв. АН СССР, отд. хим. н. 2, 249, 1958.
10. Rowen, Forziati and Reeves, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4481, 1951.
11. Н. И. Никитин, Химия древесины, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1951.

INFRARED SPECTRA OF CELLULOSE IN THE PROCESS OF VISCOSE PRODUCTION

B. I. Stepanov, R. G. Zhbankov and *A. Ya. Rosenberg (Minsk)*

Summary

The infrared spectra of sulfite and alkaline cellulose and of cellulose hydrate in the process of viscose production have been studied in the range 2.5 — 13 μ.

From comparison of the spectra it was found that mercerized cellulose exhibits CH_2 bands of considerably less intensity than the original product. This loss in intensity is accompanied by increased absorption in the 910 cm^{-1} region.

The spectral measurements give grounds for the assumption that in the process of regeneration the cellulose structure undergoes changes which determine the basic properties of the mercerized product.

The considerable loss in hydroxyl band intensity in a carefully dried specimen of alkaline cellulose bears evidence to the formation of cellulose alcoholate during the drying process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 9

К ВОПРОСУ О ПРЕДЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ИНГИБИТОРА ПРИ ОКИСЛЕНИИ СУЛЬФИТА НАТРИЯ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Л. И. Каштанов и *Л. Н. Соколова*

В работе Л. И. Каштанова [1] было показано, что фенол, употребляемый в качестве ингибитора при окислении сульфитов, имеет предельную концентрацию около 1%. Предельной концентрацией ингибитора, при которой степень торможения процесса окисления достигает своего определенного и постоянного значения.

Представлялось интересным проследить, имеет ли пиридин, употребляемый в качестве ингибитора при процессах окисления, тоже предельную концентрацию.

Одновременно с изучением процесса торможения пиридином реакции окисления сульфита натрия кислородом воздуха было бы желательно испытать ингибирующее действие хлористой соли пиридина на тот же самый процесс окисления, а также выявить предельную концентрацию при совместном действии в качестве ингибиторов этилового спирта и фенола.

Экспериментальная часть

Аппаратура и условия проведения эксперимента были те же, что и в работе Л. И. Каштанова и В. П. Рыжова [2]. Применялись следующие концентрации ингибиторов: пиридина — 0,1; 1; 5; 10%; хлористого пиридина — 0,1; 1; 5; 15%; фенола — 0,1; 0,3; 0,6% при совместных концентрациях спирта — 0,1; 1; 3; 6,7%. Концентрация сульфита натрия везде бралась 0,63%. На рис. 1 приведены данные по скорости окисления сульфита натрия в присутствии пиридина и хлористого пиридина.

Все реакции проводились при 18° С.

Как вытекает из данных, приведенных на рис. 1, хлористый пиридин действует сильнее как ингибитор окисления, чем пиридин в концентрациях 0,1 и 1%.

Из приведенных данных видно, что для пиридина предельная концентрация достигается при 5%. При возрастании концентрации пиридина свыше 5% степень торможения им процесса остается на одном и том же уровне. Отдельные отклонения в приведенном цифровом материале лежат в пределах ошибки опыта.

Следует отметить, что и при значительных концентрациях хлористого пиридина (15%) не была достигнута предельная концентрация ингибитора, а с повышением концентрации процесс ингибирования закономерно возрастал.

Весьма интересные результаты дали опыты по изучению совместного ингибиторного действия этилового спирта с фенолом.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что даже при совместных концентрациях спирта с фенолом в количествах по 0,1% реакция окисления сульфита натрия полностью тормозится. Дальнейшее увеличение концентраций этилового спирта и фенола не изменяет картины, наблюдаемой при их совместном действии в указанной выше концентрации. Таким образом, спирт и фенол при совместном действии взаимно усиливают свое ингибирующее действие.

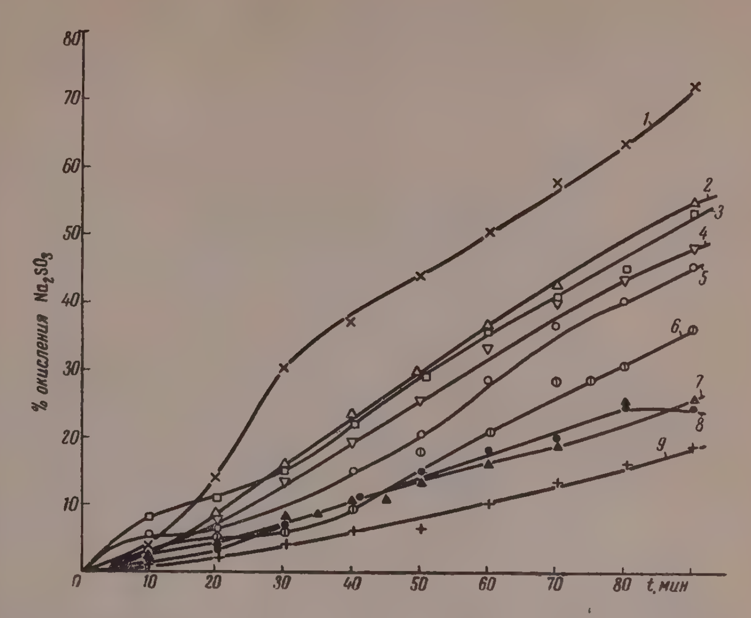


Рис. 1. Окисление Na_2SO_3: *1* — без ингибитора; *2*—0,1% C_2H_5N; *3*—1,0% C_2H_5N; *4*—0,1% C_5H_6NCl; *5*—1,0% C_5H_6NCl; *6*—5,0% C_5H_6NCl; *7*—5,0% C_6H_5N; *8*—10% C_6H_5N; *9*—15% C_6H_5NCl

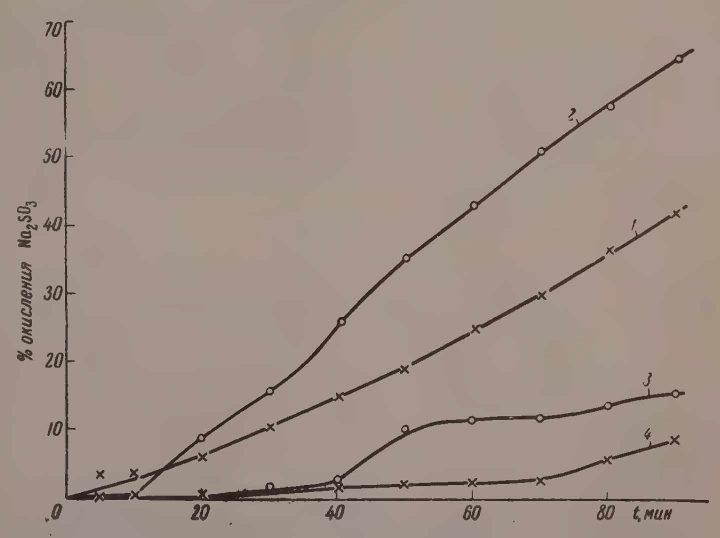


Рис. 2. Окисление Na_2SO_3: *1* — без ингибитора; *2*—0,05% аспирина; *3*—0,05% аспирина + 0,05% спирта; *4*—0,1% аспирина + 0,1% спирта

Окисление сульфита натрия в присутствии ингибиторов этилового спирта и фенола

t, мин.	Без ингибит.	0,1% C_2H_5OH	0,1% C_6H_5OH	0,1% C_2H_5OH+ +0,1% C_6H_5OH	1% C_2H_5OH	1% C_2H_5OH+ +0,1% C_6H_5OH	3% C_2H_5OH
10	4,0	6,5	8,0	0,0	2,0	0,0	1,0
20	14,2	12,5	11,0	0,0	4,0	0,0	2,6
30	30,0	18,0	16,7	0,0	5,2	0,0	3,5
40	37,6	20,0	22,7	0,0	6,0	0,0	4,5
50	43,7	27,5	25,8	0,0	6,7	0,0	5,0
60	51,0	31,0	28,3	0,0	6,8	0,0	5,1
70	58,0	33,5	31,3	0,0	6,9	0,0	5,3
80	68,7	37,5	34,7	0,0	7,2	0,0	5,3
90	75,7	41,0	37,7	0,0	7,5	0,0	5,5

Продолжение

t, мин.	Без ингибит.	0,3% C_6H_5OH	0,3% C_6O_5OH+ +3% C_2H_5OH	6% C_2H_5OH	0,6% C_2H_5OH	0,6% C_6H_5OH+ +6% C_2H_5OH	7% C_2H_5OH	0,6% C_6H_5OH+ + 7% C_2H_5OH
10	4,0	2	0,0	0,5	2	0,0	0,0	0,0
20	14,2	4,7	0,0	1,5	4,7	0,0	0,0	0,0
30	30,0	11,0	0,0	2,0	8,0	0,0	0,0	0,0
40	37,6	13,7	0,0	2,2	11,0	0,0	0,0	0,0
50	43,7	19,7	0,0	2,3	12,0	0,0	0,0	0,0
60	51,0	21,2	0,0	2,5	13,7	0,0	0,0	0,0
70	58,0	24,3	0,0	3,6	16,7	0,0	0,0	0,0
80	68,7	28,3	0,0	3,4	18,2	0,0	0,0	0,0
90	75,7	31,7	0,0	3,3	21,2	0,0	0,0	0,0

Были также поставлены опыты с этиловым спиртом и аспирином. В основном результаты оказались те же, что и со спиртом и фенолом. Взаимное ингибирующее действие их усиливается. На рис. 2 приведены экспериментальные данные по действию этих ингибиторов. Предельные концентрации для аспирина не были достигнуты из-за плохой растворимости его в растворе сульфита. Аспирин сначала тормозит процесс окисления сульфита, а затем после 10-минутной реакции (окисления) действует как катализатор окисления. Каталитическая активность аспирина устраняется добавками спирта.

Выводы

1. Установлена предельная концентрация ингибирования для пиридина, равная 5%. Для хлористого пиридина до концентрации 15% не установлено предела ингибирующего действия.

2. Предельная концентрация ингибирования этиловым спиртом равна 7%. Совместное действие этилового спирта и фенола приводит к снижению предельной концентрации их до 0,1%, т. е. спирт и фенол, взятые совместно, сильно увеличивают ингибирующее действие.

3. Аспирин вначале реакции ингибирует процесс окисления сульфита натрия, а затем действует как катализатор. Совместное действие на реакцию окисления сульфита натрия, аспирина и спирта приводит к устранению каталитических свойств аспирина и уже при концентрации обоих ингибиторов по 0,1% значительно уменьшает скорость реакции окисления.

Поступила
31.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Каштанов, Диссертация «Интенсификация процесса окисления сернистого газа в водных растворах», 1942, стр. 94.
2. Л. И. Каштанов и В. П. Рыжов, Изв. Всес. теплотехн. ин-та, № 7, 37, 1932.

LIMITING INHIBITOR CONCENTRATION IN THE OXIDATION OF SODIUM SULFITE BY ATMOSPHERIC OXYGEN

L. I. Kashtanov and *L. N. Sokolova* (*Moscow*)

Summary

The inhibiting concentration limit of pyridine was found to be 5%; for pyridine chloride no limit was established up to a concentration of 15%. The limiting inhibition concentration in the case of ethyl alcohol was 7%. The joint action of the alcohol and phenol leads to a lowering of the limiting concentration to 0.1%, i. e. the combined action of alcohol and phenol considerably augments the inhibiting effect. Aspirin inhibits the oxidation process in its initial stages, but than acts as a catalyst. The catalytic action is obviated on the joint action of aspirin and alcohol, the rate of the oxidation considerably falling with already 0.1% concentrations of each of the inhibitors.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 9

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОВОДЯЩИХ ТОК НЕВОДНЫХ СИСТЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ОБРАЗУЮЩИХСЯ В НИХ СОЕДИНЕНИЙ

II. СИСТЕМА АЛЛИЛОВОЕ ГОРЧИЧНОЕ МАСЛО — ХИНОЛИН

С. С. Кирилюк и С. П. Мискиджьян

Система аллиловое горчичное масло — хинолин до сих пор еще никем не изучена. По литературным данным между аллиловым горчичным маслом и третичными аминами не происходит взаимодействия. Между тем работами Н. К. Воскресенской было установлено, что растворы этих систем обнаруживают значительную проводимость [1]. Это можно объяснить только образованием в системе нового вещества, являющегося электролитом, так как компоненты, каждый в отдельности,тока не проводят. Одним из нас ранее были изучены системы, образованные из аллилового горчичного масла и различных аминов [2—4]. При этом было установлено, что в системе, состоящей из аллилового горчичного масла и пиридина, образуется роданистый аллилпиридиний, который, являясь электролитом, обусловливает значительную электропроводность растворов системы [4]. В связи с этим естественно было предположить, что при смешивании аллилового горчичного масла с хинолином образуется роданистый аллилхинолиний, который обусловливает проводимость системы. Проведенные нами исследования полностью подтвердили это предположение.

Экспериментальная часть

Химически чистое аллиловое горчичное масло было подвергнуто перегонке и собрана фракция с т. кип. 149—149,5°, d_4^{20} 1,0112; n_D 1,5273. Полученное таким образом масло было бесцветным. Хинолин сушился над едким кали и дважды перегонялся. Собрана фракция, кипящая при 234—236°, d_4^{20} 1,0946, n_D^{20} 1,6241.

Смеси готовились весовым способом и хранились в запаянных ампулах (в темноте). С целью устранения возможного влияния кислорода воздуха при нагревании смесей в каждую ампулу в течение 5 мин. пропускался азот, после чего она запаивалась.

При смешивании компонентов нагревания не наблюдалось. Для изучения характера взаимодействия между компонентами нами были измерены различные физико-химические свойства растворов системы до и после их 24-часового нагревания при 100±5°. Все свойства измерены при 20±0,1°.

П л о т н о с т ь определялась пикнометрически. На рис. 1 приведены изотермы плотности (*1* — до нагревания, *2* — после нагревания). Изотерма плотности системы после нагревания отчетливо указывает на взаимодействие компонентов.

В я з к о с т ь определялась в вискозиметре закрытого типа. В таблице приводятся результаты этих измерений. На рис. 1—соответствующие изотермы. Изотерма внутреннего трения до нагревания (*1*) слабо вогнута к оси состава, что указывает на отсутствие сколько-нибудь заметного химического взаимодействия между компонентами системы. Но при нагревании компоненты сильно взаимодействуют между собой, и изотерма вязкости (*2*) приобретает резко выраженный максимум, приходящийся на 40—50 мол. % хинолина. Внутреннее трение отдельных растворов системы при этом возрастает примерно в 5000 раз по сравнению с вязкостью этого же раствора до нагревания.

Изотермы вязкости и плотности дают основание считать, что при нагревании между компонентами системы происходит химическое взаимодействие с образованием соединения состава $C_3H_5NCS \cdot C_9H_7N$ в качестве основного продукта реакции. Кроме указанного соединения при нагревании в смесях, очевидно, протекают и другие побочные реакции, приводящие к образованию продуктов осмоления.

Электропроводность. Измерялась обычным методом в закрытом сосудике с неплатинированными платиновыми электродами. На рис. 2 приведены изотермы электропроводности растворов системы до нагревания (*1*) и после нагревания (*2*). Изотерма до нагрева слегка выпукла от оси состава, а изотерма после нагревания имеет минимум, приходящийся примерно на содержание 40—50 мол.% хинолина, что связано с резким возрастанием вязкости. Как показано Н. А. Трифоновым [5], подобный характер кривой изотермы удельной электропроводности свидетельствует об образовании в системе соединения, причем о составе этого соединения можно судить по положению минимума на кривой. Значительная проводимость всех растворов системы, как будет показано ниже, объясняется образованием в ней соединения $C_3H_5CNS \cdot C_9H_7N$. Это подтверждается тем, что мы обычными качественными реакциями ($FeCl_3$ и другими) во всех растворах системы легко обнаруживали ион SCN^-. В связи с этим представляло интерес определить концентрацию SCN^- растворов, что было сделано нами методом, описанным в одной из наших работ [3]. На рис. 3 приведена кривая (*1*), выражающая зависимость концентрации SCN^- от состава смесей системы до нагрева. Содержание SCN^-, как видно из рисунка, весьма незначительное. После нагрева концентрация SCN^- резко возросла (рис. 3, кривая *2*), достигая у отдельных растворов 20% (52 мол.% C_9H_7N).

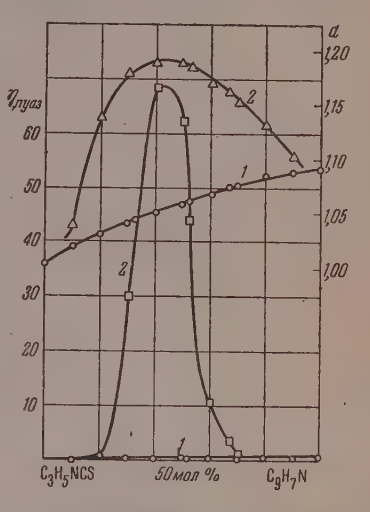


Рис. 1. Изотермы плотности (верхние кривые d): *1* — до нагревания смесей; *2* — после нагревания; и вязкости (нижние кривые η): *1* — до нагревания смесей; *2* — после нагревания

Обращает внимание, что кривая концентрации SCN^-— состав симбатна изотерме исправленной (приведенной) электропроводности ($\varkappa\eta$), которая представлена на рис. 3. Это согласуется с тем, что действительно образующееся в системе соединение $C_3H_5NCS \cdot C_9H_7N$ является электролитом, диссоциирующим на анион SCN^- и сложный органический катион по схеме:

$$C_9H_7N\ (\text{хинолин: CH, CH, HC, CH, HC, CH, CH, N}) + C_3H_5NCS \rightarrow \left[C_9H_7N{-}CH_2{-}CH{=}CH_2\right]^+ + SCN^-$$

Полученный таким образом роданистый аллилхинолиний путем экстрагирования горячей водой был извлечен из смесей системы. Из собранного фильтрата вода отгонялась на водяной бане под вакуумом (p =40—50 *мм* рт. ст.), после чего оставалась очень вязкая бурого цвета жидкость, которая, как показало колориметрическое измерение SCN^-, содержит 73% роданистого аллилхинолиния. Остальное приходится на компоненты системы, от которых трудно избавиться.

С целью выяснения механизма электролитической диссоциации полученное вещество было подвергнуто электролизу в приборе специальной конструкции [6]. Условия опыта были аналогичны описанным в [6]. У электродов наблюдались следующие явления.

У анода: 1) на электроде выделялся кислород в количестве примерно $^1/_3$ от вычисленного по току; 2) анолит имеет сильно кислую реакцию

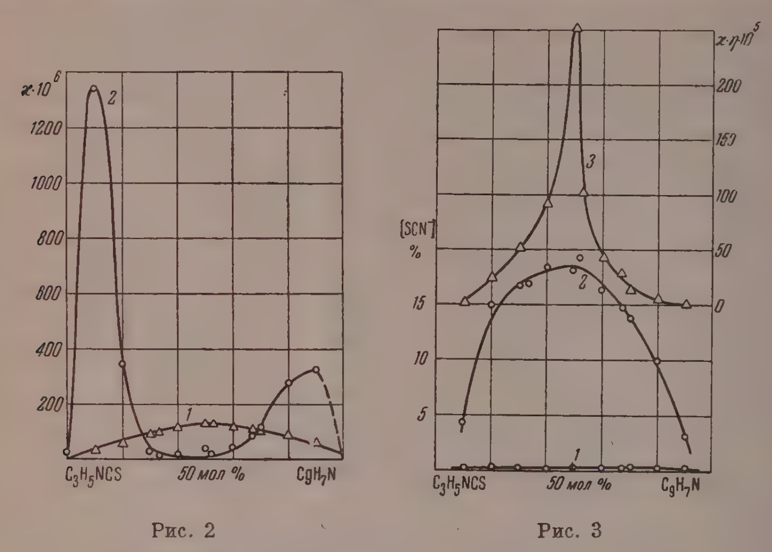


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Изотермы электропроводности растворов системы: *1* — до нагревания; *2* — после нагревания

Рис. 3. Кривые зависимости концентрации SCN^- от состава смесей: *1* — до нагревания; *2* — после нагревания; *3* — приведенная электропроводность растворов после нагревания

(pH~1,3) и хорошо титруется щелочью; 3) в течение всего электролиза (144 часа) анолит оставался совершенно бесцветным и давал интенсивную реакцию на SCN^- и SO_4^{2-}.

У катода: 1) выделялся водород в количестве, примерно эквивалентном количеству пропущенного электричества, 2) католит по мере прохождения тока становился желто-бурым, имел сильно щелочную реакцию и хорошо титровался соляной кислотой в присутствии фенолфталеина.

Исходя из вышеизложенного, механизм электрохимических процессов, протекающих у электродов, можно представить следующим образом.

На катоде:

$$2\left[C_9H_7N-CH_2-CH=CH_2\right]^+ + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2\,C_9H_7N^+(^-HO)-CH_2-CH=CH_2 + H_2\uparrow$$

На аноде:

$$4\,SCN^- + 4H_2O \rightarrow 4HSCN + 2H_2O + O_2\uparrow + 4e^-.$$

По-видимому, часть выделяющегося кислорода в момент выделения окисляет серу до SO_4^{2-}, доказательством чего служит наличие в анолите значительного количества SO_4^{2-} (реакция с $BaCl_2$). С этим согласуются также результаты титрования кислоты анолита, которой оказалось в два раза больше количества HSCN, измеренного колориметрическим способом.

Все это, как нам кажется, подтверждает как приведенный выше механизм электролитической диссоциации соединения, так и предложенную нами схему химического взаимодействия компонентов.

Выводы

1. Изучена система хинолин-аллиловое горчичное масло по плотности, вязкости, электропроводности и концентрации SCN^-.
2. Обнаружено взаимодействие между компонентами системы, значительно усиливающееся при нагревании смесей, с образованием соединения $C_3H_5NCS \cdot C_9H_7N$, которое является электролитом.
3. На основании приведенного электролиза дан механизм электролитической диссоциации образующегося соединения.

Львовский медицинский институт

Поступила 24.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Воскресенская, Уч. зап. Саратовск. ун-та, 6, в. 3, 1927.
2. С. П. Мискиджьян и Ф. Н. Козленко, Сообщ. о научных работах членов Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, вып. 3, 37, 1953.
3. С. П. Мискиджьян, Ж. физ. химии, 26, 1046, 1956.
4. С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, 27, 1755, 1957.
5. Н. А. Трифонов, Изв. Пермск. биол. н.-и. ин-та, 7, вып. 7—8, 1931.
6. С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, 28, вып. 1, 1958.

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF CURRENT CONDUCTING NON-AQUEOUS SYSTEMS AND INVESTIGATION INTO THE ELECTROLYTIC DISSOCIATION MECHANISM OF THE COMPOUNDS FORMED THEREIN

II. THE SYSTEM ALLYLIC MUSTARD OIL — QUINOLINE

S. S. Kirilyuk and *S. P. Miskidzhyan* (*L'vov*)

Summary

The density, viscosity, electroconductivity and SCN^- concentration have been studied in the system quinoline—allylic mustard oil. Interaction has been found to take place between the constituents of the system, increasing with heat, the compound $C_3H_5NCS \cdot C_9H_7N$ being formed. The latter is an electrolyte. Based on the electrolysis carried out a mechanism has been advanced for the electrolytic dissociation of this compound.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 9

ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

IX. ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ТЕОРИИ К СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДАМ С РАЗЛИЧНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ

Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Н. В. Пешехонова

За последнее пятидесятилетие, в течение которого развивалось изучение стеклянного электрода, накоплен большой экспериментальный материал, касающийся водородной функции стеклянного электрода, а также перехода водородной функции в натриевую.

Естественно поэтому, что экспериментальная проверка теоретических представлений о механизме действия стеклянного электрода относилась, как правило, именно к случаю перехода водородной функции стеклянного электрода в натриевую.

Ряд исследований [1—7], в том числе и наши работы, позволяет утверждать, что стеклянные электроды могут в результате обмена ионов водорода натрия из стекла на катионы из раствора приобретать новую электродную функцию, обусловленную катионом, первоначально не содержавшимся в стекле, и, таким образом, переходить от одной металлической функции к другой.

Распространение основных положений ионообменной теории [8] на переход стеклянных электродов от одной металлической функции к другой представляет безусловный теоретический интерес. Мы в настоящей работе поставили своей целью количественную проверку соответствия ионообменной теории экспериментальным данным, полученным для случая перехода натриевой функции стеклянного электрода в водородную функцию, а также в калиевую и литиевую функции.

Как уже было нами показано [7], величина э. д. с. гальванического элемента

$$\mathrm{Ag}\left|\begin{array}{c}\mathrm{AgCl,\ NaCl}\ (a)\\ \text{внутренний раствор}\end{array}\right|\text{стеклянная мембрана}\left|\begin{array}{c}\mathrm{NaCl}\ (a') + \mathrm{MCl,\ AgCl}\\ \text{внешний раствор}\end{array}\right|\mathrm{Ag}, \qquad (1)$$

вычисленная на основании ионообменной теории, для натриевого стекла может быть представлена в виде:

$$E_{\text{т}} = \vartheta \lg \frac{K a_{\mathrm{NaCl}}}{a'_{\mathrm{MCl}} + K a'_{\mathrm{NaCl}}} + \varphi_{\text{ас}}, \qquad (1)$$

где a_{NaCl} — активность внутреннего раствора электролита, содержащего основной * ион; a'_{NaCl} — активность внешнего раствора электролита, содержащего основной ион; a'_{MCl} — активность второго электролита MCl во внешнем растворе; K — константа равновесия обменной реакции:

$$\mathrm{Na}^+_{(\text{ст})} + \mathrm{M}^+_{\text{р—р}} \rightleftarrows \mathrm{Na}^+_{\text{р—р}} + \mathrm{M}^+_{\text{ст}}, \qquad (2)$$

$\vartheta = 2{,}3\,RT\,/\,F$, $\varphi_{\text{ас}}$ — потенциал асимметрии.

* Основным мы называем потенциалопределяющий ион, содержащийся первоначально в составе стекла.

Беря разность двух значений $E_т$ для двух смешанных растворов, в которых активности MCl и NaCl равны a' и a'', и произведя соответствующие сокращения, мы получим

$$\Delta E_т = \vartheta \lg \frac{a'_{MCl} + ka'_{NaCl}}{a''_{MCl} + Ka''_{NaCl}} \quad (3)$$

или

$$\Delta E_т = \vartheta \lg \frac{m_{MCl}(m_{MCl} + m'_{NaCl})\gamma'^2_{\pm MCl(NaCl)} + Km'_{NaCl}(m'_{NaCl} + m_{MCl})\gamma'^2_{\pm NaCl(MCl)}}{m_{MCl}(m_{MCl} + m''_{NaCl})\gamma''^2_{\pm MCl(NaCl)} + Km''_{NaCl}(m''_{NaCl} + m_{MCl})\gamma''^2_{\pm NaCl(MCl)}}. \quad (4)$$

По этой формуле мы рассчитали теоретическое изменение э. д. с. $\Delta E_т$, вызванное заменой одного смешанного раствора с концентрацией $m'_{NaCl} = 1$ в гальваническом элементе (I) другим смешанным раствором, в котором концентрация NaCl $= m''$, а концентрация MCl — та же, что и в предыдущем растворе. Для этого расчета, кроме соответствующих величин концентрации и констант обмена, рассчитанных из экспериментальных данных, необходимо иметь данные о коэффициентах активности MCl в присутствии NaCl—$\gamma_{\pm MCl(NaCl)}$, а также $\gamma_{\pm NaCl(MCl)}$.

Для опытов со смешанными растворами NaCl + HCl мы взяли эти данные из работ Харнеда [9].

Для опытов со смешанными растворами хлористого натрия с хлористым калием, а также с растворами, содержащими хлористый натрий и хлористый литий, мы рассчитывали коэффициенты активности по методу, примененному Б. П. Никольским и В. А. Рабиновичем [10].

Результаты расчета $\Delta E_т$ мы сопоставили с найденными из опытных данных величинами ΔE, для гальванического элемента (I). $\Delta E = E' - E''$ и представляет собой разность двух экспериментальных значений э. д. с. гальванического элемента (I), причем E' — э. д. с. в том случае, когда концентрация NaCl во внешнем растворе равна единице. В опытах применялись стеклянные электроды из натриевых алюмоборосиликатных стекол составов

№ 1 : 75% SiO_2, 3% Al_2O_3, 11% Ba_2O_3, 11% Na_2O,
№ 2 : 71% SiO_2, 3% Al_2O_3, 11% Ba_2O_3, 15% Na_2O.

В таблице* представлены ΔE и вычисленные для опытов со смешанными растворами NaCl + HCl ($m_{HCl} = 0,01$) при разных температурах.

m_{NaCl}	20° C ($K = 0,49$)		35° C ($K = 0,51$)		50° C ($K = 0,60$)		65° C ($K = 0,69$)	
	ΔE	$\Delta E_т$	ΔE	$\Delta E_т$	ΔE	$\Delta E_т$	ΔE	$\Delta E_т$
1,0	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5	34	38	35	35	—	36,3	38	37
0,1	94	102	105	107	109	114	118	119
0,05	119	128	130	138	138	148	150	150
0,03	137	145	148	154	159	163	174	169
0,01	167	174	—	183	193	196	203	209
0,006	177	183	188	193	203	208	216	219
0,003	186	191	196	202	213	215	224	229
0,001	195	198	209	209	220	218	232	231

* После значений температуры (в скобках) приведены величины констант K, применявшиеся для расчета $\Delta E_т$.

При вычислении $\Delta E_т$ в числителе выражения (4) мы для каждой температуры всегда имели постоянную величину $\vartheta \lg (a'_{HCl} + Ka'_{NaCl}) = \text{const}$, соответствующую стандартному смешанному раствору, в котором хлористый натрий имел одномолярную концентрацию, а $m_{HCl} = 0{,}01$.

Если по оси абсцисс откладывать величину $\Delta E_т = \vartheta \lg (a_{HCl} + Ka_{NaCl}) + \text{const}$, а по ординате экспериментальное значение ΔE, то такой график позволяет наглядно сопоставить найденные экспериментально величины ΔE с вычисленными по простой ионообменной теории [8] значениями $\Delta E_т$.

Простая ионообменная теория, на основании которой нами было выведено уравнение (4) и рассчитаны константы K, предполагает, что прочность связей всех ионов водорода с силикатной решеткой стекла одинакова, т. е. реакция обмена

$$Na^+_{ст} + H^+_{р-р} \rightleftarrows Na^+_{р-р} + H^+_{ст},$$

характеризуется одной константой равновесия. Если стеклянный электрод точно подчиняется простой ионообменной теории, то на графиках $\Delta E = f\,(\Delta E_т)$ мы получим прямую под углом 45° как в области натриевой электродной функции, так и в переходной области и в области $M^\pm$-функции.

Всякое отступление от простой ионообменной теории должно отразиться на графике $\Delta E = f\,(\Delta E_т)$ в виде отступлений экспериментальных точек от прямой линии.

Если расхождения с простой ионообменной теорией наблюдаются только в той области значений абсциссы, где электрод переходит от натриевой функции к $M^\pm$-функции, то в этой области и должны наблюдаться отступления, однако выше и ниже этой области перехода, т. е. в области чистой водородной и чистой натриевой функции экспериментальные точки должны ложиться на одну и ту же прямую.

Следует отметить различие между обсуждаемыми графиками $\Delta E = f\,(\Delta E_т)$ и приведенными в нашей предыдущей работе [6] графиками $\Delta E = f(\Delta E_р)$.

Величина *

$$\Delta E_р = \vartheta \lg \frac{a'_{NaCl}}{a''_{NaCl}} \tag{5}$$

рассчитывалась нами в предположении идеальной натриевой функции у стеклянной мембраны в гальваническом элементе (I), и, следовательно, прямолинейная зависимость между ΔE и $\Delta E_р$ получалась только в той области, где сохраняется натриевая функция. При этом условии

$$\Delta E = \Delta E_т = \Delta E_р. \tag{6}$$

В переходной области от натриевой функции стеклянного электрода к $M^\pm$-функции, если электрод подчиняется простой ионообменной теории, то

$$\Delta E = \Delta E_т \neq \Delta E_р. \tag{7}$$

Если подчинения простой ионообменной теории в переходной области нет, то

$$\Delta E \neq \Delta E_т \neq \Delta E_р.$$

В той области, где электрод полностью приобретает новую электродную функцию ($M^\pm$-функцию) согласно ионообменной теории стеклянного

* Расчет ΔE был произведен для тех же смешанных растворов $NaCl + HCl$, $NaCl + KCl$, $NaCl + LiCl$, для которых приведены величины $\Delta E_т$ в настоящей работе.

электрода, также должно выполняться соотношение

$$\Delta E = \Delta E_{\text{т}} \neq \Delta E_{\text{р}}^{-}. \tag{8}$$

На рис. 1 приведены графики $\Delta E = f(\Delta E_{\text{т}})$ для опытов со смешанными растворами хлористого натрия и хлористого водорода при 20, 35, 50 и 65° С. Кружки обозначают данные опытов в чистых растворах NaCl, а крестики — экспериментальные точки для смешанных растворов.

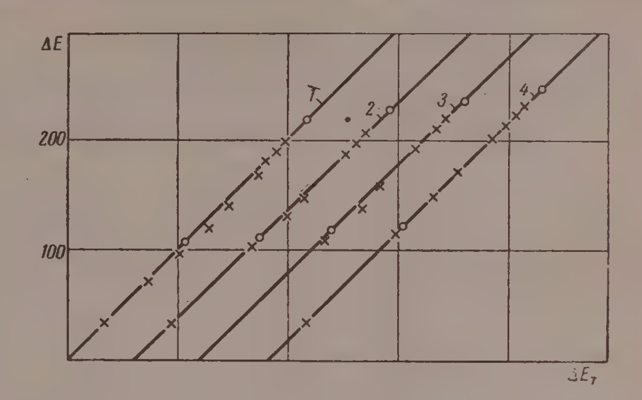


Рис. 1. $\Delta E = f(\Delta E_{\text{т}})$ для случая перехода натриевой функции стеклянного электрода в водородную функцию

Те точки, которые соответствуют чистой натриевой и чистой водородной функции, удовлетворительно ложатся на прямую при всех исследованных нами температурах.

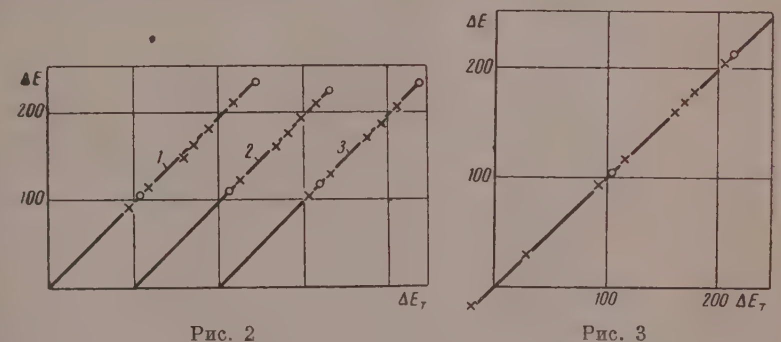


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. $\Delta E = f(\Delta E_{\text{т}})$ для случая перехода натриевой функции стеклянного электрода в калиевую функцию: *1* — 20; *2* — 35 и *3* — 50° С

Рис. 3. $\Delta E = f(\Delta E_{\text{т}})$ для случая перехода натриевой функции стеклянного электрода в литиевую функцию при 20° С

В области переходной от натриевой к водородной функции для 20, 35 и 50° С отмечаются расхождения значений ΔE и $\Delta E_{\text{т}}$, которые при 20° С достигают 8—10, а при более высокой температуре не превышают 4—6. При 65° С отступления почти отсутствуют.

Обобщенная ионообменная теория [11] объясняет расхождение теоретических и экспериментальных данных в переходной области предположением о наличии разных сортов связи между ионами водорода и силикатными анионами стекла.

Реакции обмена этих различно связанных ионов водорода на ионы натрия из раствора будут различаться величиной констант обмена. Мы при расчете $\Delta E_т$ пользовались простой теорией, предусматривающей одну константу обмена для каждой реакции обмена ионов между стеклом и раствором. Отступления на кривых в переходной области для опытов в растворах NaCl + HCl показывают, что в изученных нами натриевых стеклах ионы водорода образуют более чем один сорт связи. Можно предположить, что повышение температуры выравнивает различие в величинах констант обмена различных групп ионов водорода, и благодаря этому опытные кривые, снятые при 65° C, дают хорошее соответствие экспериментальных данных в переходной области и ионообменной теории.

Применяя формулу (4) для расчета $\Delta E_т$ в опытах со смешанными растворами NaCl + KCl и NaCl + LiCl, т. е. в случае перехода от натриевой к калиевой и от натриевой к литиевой функциям, мы сопоставили вычисленные $\Delta E_т$ с найденными значениями ΔE.

Результаты представлены на рис. 2 и 3, из которых видно, что в случае перехода от натриевой функции к калиевой или литиевой функциям на кривых $\Delta E = f(\Delta E_т)$ или вовсе не наблюдается отступлений ΔE от $\Delta E_т$ в переходный области или эти отступления очень малы ($\leqslant 3$ mV) и наблюдаются лишь на коротком участке кривой.

То обстоятельство, что при переходе натриевой функции в литиевую (а также в калиевую при 50° C) отступления не обнаружены, позволяет предположить, что, с точки зрения ионообменной теории, для ионов натрия, калия и, в особенности, для ионов лития имеет место равноценность всех связей с силикатной решеткой стекла.

Выводы

1. Результаты экспериментального исследования стеклянных электродов из натриевых алюмоборосиликатных стекол, изложенные в предыдущих статьях [6, 7], обсуждены с точки зрения простой ионообменной теории стеклянного электрода. Простая ионообменная теория подтверждается в пределах точности измерений для случая перехода стеклянных электродов от натриевой функции к калиевой и литиевой функциям.

2. Некоторые отступления экспериментальных данных от теоретических в переходной области в случае обмена ионов натрия из стекла на ионы водорода из раствора могут быть объяснены согласно обобщенной ионообменной теории [11], так же как и для стекла ЭС-1, энергетической неравноценностью связи отдельных групп ионов водорода в стекле.

3. На основании предыдущих исследований [8, 11] нельзя было однозначно решить, имеет ли место неравноценность связи отдельных групп ионов только для ионов водорода или также и для металлических ионов. Данные нашей работы показывают, что переход стеклянного электрода от одной металлической электродной функции к другой подчиняется простой ионообменной теории также и в переходной области, т. е. все ионы данного щелочного металла в стекле энергетически равноценны, в отличие от ионов водорода.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 18.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Horovitz, Z. phys. Chem., 115, 424, 1925.
2. H. Schiller, Ann. Physik, 74, 105, 1924.
3. B. Lenguel, A. Sammt, Z. phys. Chem., (A) 181, 55, 1937.
4. М. М. Шульц, Уч. зап. ЛГУ, 169, СХН № 13, 80, 1953.
5. М. М. Шульц и Т. М. Овчинникова, Вестн. ЛГУ, № 2, 129, 1954.
6. Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Н. В. Пешехонова, Ж. физ. химии, 32, 19, 1958.

7. Б. П. Никольский, М. М. Шульц и Н. В. Пешехонова, Ж. физ. химии, 32, 262, 1958.
8. Б. П. Никольский, Ж. физ. химии, 10, 495, 1937.
9. G. Harned, J. Amer. Chem. Soc., 51, 1865, 1935.
10. Б. П. Никольский и В. А. Рабинович, 78, 519, 1951.
11. Б. П. Никольский, Ж. физ. химии, 27, 724, 1953.

THEORY OF THE GLASS ELECTRODE

IX. THE APPLICATION OF THE ION-EXCHANGE THEORY TO GLASS ELECTRODES WITH DIFFERENT METALLIC FUNCTIONS

B. P. Nikol'skiĭ, M. M. Shul'tz and *N. V. Peshekhonova (Leningrad)*

Summary

The results of the experimental study of the glass electrode from sodium alumoborosilicate glasses presented in the previous communications (6,7) are discussed from the viewpoint of the simple ion-exchange theory of the glass electrode. Within the limits of experimental error the theory is confirmed for the case of transition of the glass electrode from the sodium to the potassium and lithium function.

Certain deviations of the experimental facts from theory in the transition region of exchange of glass sodium ions for solution hydrogen ions may be explained similarly to the glass ES-1, in accordance with the generalized ion-exchange theory (11), as due to the bond energy differences of different groups of hydrogen atoms in the glass.

On the basis of the earlier studies (8,11) one could not infer with certainty whether the bond differences between separate groups of ions refer only to hydrogen or also to metallic ions. The results of our work show that the transition of the glass electrode from one metallic electrode function to another obeys the simple ion exchange theory in the transition region also, i. e., in contrast to the hydrogen ions all ions of a given alkaline metal in glass are equivalent from an energy standpoint.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 9

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Л. Н. Черкасова

В последнее время многие работы посвящены изучению особенностей аморфного и кристаллического состояний полимеров в зависимости от строения молекул, от гибкости цепей и от сил взаимодействия между цепями [1—6]. Встречаются работы, которые достаточно широко освещают вопрос влияния фазового состояния полимеров на изменение их механических свойств [7].

Следует отметить, что почти ни в одной из опубликованных работ не изучался вопрос о влиянии фазового состояния полимеров на изменение их теплопроводности. В работе [8] имеется лишь общее указание на зависимость физических параметров полимеров в том числе теплопроводности от их фазового состояния.

В полимерах, как и других неметаллических телах, тепловая проводимость должна рассматриваться как результат совокупности колебательных движений молекул, особенность которых обусловлена наличием длинных гибких цепных молекул.

При наличии температурного градиента в полимере происходит перемещение энергии колебаний из мест с более высокой температурой к местам с более низкой температурой. Повышение температуры в полимере приводит к ослаблению связей между активными макромолекулами и вызывает увеличение их подвижности.

В настоящей работе исследовалась зависимость коэффициента теплопроводности полимеров от их физической структуры и фазового состояния.

Экспериментальная часть

Исследование теплопроводности полимеров проводилось в широком интервале температур нестационарным методом теплового регулярного режима, разработанного Г. М. Кондратьевым [9].

Использовался также метод плоского бикалориметра [10].

Из аморфных полимеров исследовались полистирол (5), битум (1), эпоксидный компаунд (6), компаунд МБК (3), полиуретаны К-30 и К-31 (2 и 4), из кристаллических полимеров: полиэтилен (11), парафин (8), фторопласт (7), капрон (10) и полиамид 68 (9). Физический состав материалов дан в таблице.

Образцы для испытаний готовились частично на месте испытаний (битум, капрон, полиамид 68, парафин, полиэтилен), частично в лабораториях изоляционных материалов (МБК, эпоксидный компаунд, К-30 и К-31). Образцы имели в соответствии с методическими указаниями вполне определенные размеры и формы.

Результаты испытаний полимеров на теплопроводность, проведенные при различных температурах, представлены на рис. 1 и сведены в таблицу.

Как видно из рис. 1, полученные кривые зависимости коэффициента теплопроводности от температуры разместились в две характерные группы, одна из которых (кривые *1—6*) характеризует увеличение коэффициента теплопроводности с ростом температуры и размещена в нижней части рисунка; другая (кривые *7—11*), наоборот, с нагреванием образцов

Теплофизические показатели полимеров

Наименование материалов	t, °C	$a \cdot 10^{-4}$, $м^2/час$	C, $\frac{ккал}{кг\,°C}$	λ, $\frac{ккал}{мчас\,°C}$	Наименование материалов	t, °C	$a \cdot 10^{-4}$, $м^2/час$	C, $\frac{ккал}{кг\,°C}$	λ, $\frac{ккал}{мчас\,°C}$
Битум	30	3,02	0,42	0,12	**МБК**	25	3,04	0,434	0,13
$\gamma = 0{,}95$ *г/см³*	40	3,06	0,425	0,123	Полиэфирный компаунд	50	3,06	0,434	0,13
	50	3,1	0,430	0,126	Бутилметакрилат с диметакриловым	75	3,08	0,434	0,13
	60	3,12	0,437	0,189	эфиром триэтиленгликол. $\gamma = 1{,}0$ *г/см³*,	90	3,08	0,434	0,13
	70	3,15	0,448	0,134					
	80	3,18	0,478	0,143					
	90	3,20	0,512	0,154					
К-31	25	3,37	0,345	0,122	**К-30**	25	3,58	0,38	0,136
Заливочный компаунд	50	3,27	0,405	0,139	Касторовое масло				
Касторовое масло					Гексаметилен	50	3,32	0,46	0,153
Стирол	75	3,16	0,470	0,156	Стирол	75	3,05	0,55	0,167
Толуилендиизационат	90	3,07	0,515	0,166	Перекись бензоила	90	2,09	0,6	0,176
Перекись бензоила									
$\gamma = 1{,}05$ *г/см³*					$\gamma = 1{,}0$ *г/см³*				

Наименование материалов	t, °C	m, $час^{-1}$	λ, $\frac{ккал}{мчас\,°C}$	Наименование материалов	t, °C	m, $час^{-1}$	λ, $\frac{ккал}{мчас\,°C}$
Полистирол	25	17,05	0,143	**Фторопласт**	25	17,0	0,18
$\gamma = 1{,}05$ *г/см³*	35	17,8	0,152	$\gamma = 2{,}1$ *г/см³*	35	17,2	0,181
	45	18,08	0,155		45	17,3	0,181
	55	18,37	0,160		55	17,9	0,182
	65	18,47	0,162		65	17,85	0,181
	75	19,6	0,172		75	17,75	0,177
	85	18,6	0,176		85	17,55	1,74
	95	20,8	0,192		95	17,45	

Наименование материалов	t, °C	$a \cdot 10^{-4}$ $м^2/час$	C, $\frac{ккал}{кг\,°C}$	λ, $\frac{ккал}{мчас\,°C}$	Наименование материалов	t, °C	m, $час^{-1}$	λ, $\frac{ккал}{мчас\,°C}$
Эпоксидный компаунд	25	3,92	0,338	0,155	**Парафин**	15	30,95	0,207
$\gamma = 1{,}17$ *г/см³*	50	3,45	0,445	0,180	толщ. = 2,2 *мм*	20	29,2	0,199
	75	2,97	0,575	0,200	Вес. = 23,45 *кг*	25	26,45	0,181
	90	2,62	0,678	0,210		30	26,2	0,179

Наименование материалов	t, °C	m, $час^{-1}$	λ, $\frac{ккал}{мчас\,°C}$	Наименование материалов	t, °C	a, $м^2/час$	C, $\frac{ккал}{кг\,°C}$	λ, $\frac{ккал}{мчас\,°C}$
Полиамид 68	25	28,8	0,216	**Капрон**	25	4,910	0,49	0,238
Вес $p = 29{,}12$ *г*	35	28,75	0,216	$\gamma = 1{,}13$ *г/см³*	50	4,35	0,485	0,238
Толщ. $\delta = 2{,}45$ *мм*	35	28,7	0,215		75	3,8	0,555	0,238
$\gamma = 1{,}085$ *г/см³*	55	28,6	0,216		90	3,47	0,605	0,234
	65	28,3	0,213	**Полиэтилен**	25	5,8	0,527	0,284
	75	29,9	0,209	$\gamma = 0{,}93$ *г/см³*	50	4,7	0,617	0,270
	85	26,6	0,200		75	3,58	0,795	0,264
	90	26,3	0,198		90	2,82	0,936	0,246

Табличные значения: t — температура испытания в °C; m — т. охлаждения образца в воде $час^{-1}$; a — коэффициент температуропроводности в $м^2/час$, C — коэффициент теплоемкости в $\frac{ккал}{кг\,°C}$; λ — коэффициент теплопроводности в $\frac{ккал}{мчас\,°C}$

обнаруживает уменьшение коэффициента теплопроводности и размещена в верхней части рисунка. При 25° С абсолютное значение теплопроводности полимеров первой группы колеблется от 0,12 до 0,15 *ккал/мчас*° С. Характер изменения кривых в этом случае свидетельствует о росте теплопроводности испытываемых полимеров при нагревании их образцов. Полимеры второй группы имеют большее значение коэффициента теплопроводности, укладывающееся в пределы от 0,18 до 0,28 *ккал/мчас*°С, при тех же условиях испытаний; кроме того, по своему характеру изменения имеют противоположное направление, т. е. при нагревании образцов их коэффициент теплопроводности заметно уменьшается. Интересен тот факт, что полимеры каждой из этих групп, характеризующиеся своеобразным изменением коэффициента теплопроводности с температурой, по своему структурному строению принадлежат к различным фазовым состояниям: первую группу составляют аморфные, а вторую — кристаллические полимеры.

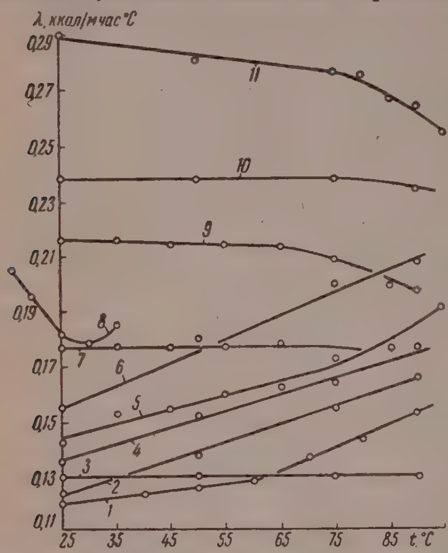


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности полимеров от температуры

Рассмотрим группу полимеров, отличающихся полностью аморфным фазовым состоянием (кривые *1—6*). Как видно из рис. 1, у аморфных полимеров кривые изменения теплопроводности с температурой плавно поднимаются до определенного значения, соответствующего температурам размягчения полимеров: у полистирола — при 75—80°, у битума—при 60—70° С. Температура размягчения у других полимеров этой группы превышает максимальную температуру испытаний, поэтому в исследованном интервале температур они не показывают резких изменений коэффициента теплопроводности. Начиная с температуры размягчения, у каждого полимера происходит более интенсивное повышение коэффициента теплопроводности, не подчиняющееся линейной зависимости.

Несколько иная картина наблюдается у полимеров с кристаллической структурой. В строго упорядоченных кристаллических областях передача колебаний должна осуществляться легче, нежели в областях с неупорядоченной системой связи молекул, где между малыми структурными элементами отсутствует согласие. Поэтому можно предположить, что чем больше будет кристаллических областей в одном и том же полимере, тем выше должна быть его теплопроводность. Известно, что с ростом температуры относительные количества аморфных и кристаллических фаз в полимере меняются (повышение температуры вызывает распад кристаллических областей). Отсюда теплопроводность такого полимера должна понижаться.

Уменьшение коэффициента теплопроводности в кристаллических полимерах происходит при нагревании его до определенной температуры, соответствующей полному расплаву полимерных кристаллов. Кристаллические области в полимере при этом полностью исчезают, и он становится вполне аморфным. Теплопроводность полимера, начиная с температуры плавления, уже подчиняется физической закономерности, соответствующей состоянию однофазных аморфных систем, т. е. начинает возрастать с повышением температуры.

Отдельные исключения из установленного правила изменения теплопроводности кристаллических и аморфных полимеров возможны за счет ротекания при какой-то температуре химических реакций.

Нами было также исследовано поведение натурального каучука, который, как известно, в принятом нами температурном интервале может аходиться как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Кристаллизация образцов каучука проводилась длительным выдерживанием их ри 20° С.

На рис. 2 представлены кривые зависимости теплопроводности кристаллического натурального каучука от температуры, полученные в трех пытах.

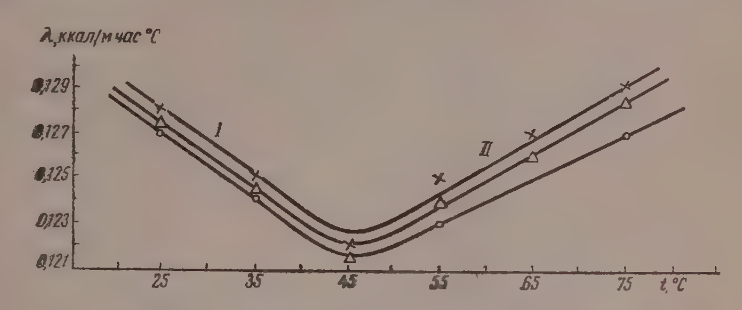


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности натурального каучука от температуры

Как видно из рисунка, каждая кривая состоит из двух участков *I* и *II*: участок *I* по характеру изменения теплопроводности приближается к кривым, характерным для кристаллических полимеров, *II* участок приближается к кривым аморфных полимеров. В начальный момент (участок *I*) теплопроводность образца определяется, главным образом, наличием кристаллической фазы; при дальнейших испытаниях (участок *II*) определяющей становится уже аморфная фаза.

Из рис. 2 видно, что в исследуемом каучуке изменение кривых теплопроводности характеризуются наличием минимума при одной и той же температуре. Надо полагать, что эта температура соответствует температуре расплава кристаллов.

Опыты, проведенные с каучуком, еще раз подтверждают, что теплопроводность, даже в одном и том же полимере, с изменением температуры резко изменяется в зависимости от его фазового состояния.

Такой же вывод можно сделать на основе анализа изменения коэффициента теплопроводности парафина при различных его фазовых состояниях (кривая *8* рис. 1). Из рисунка видно, что от 15 до 30° С наблюдается резкое уменьшение коэффициента теплопроводности, что совпадает с состоянием фазового превращения полимера, с распадом его кристаллических областей при данных температурах.

Выше 30° С, когда парафин становится полностью аморфным, наблюдается подъем кривой теплопроводности. Как видно, опыты, проведенные с парафином, полностью подтверждают результаты испытания каучука.

Выводы

Полученный опытный материал позволяет сделать общий вывод о характере изменения теплопроводности в полимерах кристаллического и аморфного состояний: полимеры полностью в аморфном состоянии склонны повышать свою теплопроводность с ростом температуры.

Полимеры в кристаллическом состоянии понижают свою теплопроводность при приближении к температуре плавления. Выше температуры, соответствующей полному расплаву кристаллов, изменение коэффициента теплопроводности подчиняется закономерностям аморфного состояния.

Поступила
28.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 469, 1955.
2. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953.
3. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1213, 1953.
4. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 744, 1953.
5. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.
6. Б. И. Генгринович, Докл. АН СССР, 95, 571, 1954.
7. В. А. Каргин и Н. В. Михайлов, Ж. физ. химии, 14, 1940.
8. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский и Ю. С. Липатов, Докл. АН СССР, 109, 96, 1955.
9. Г. М. Кондратьев, Тепловой регулярный режим. Госэнергоиздат, Москва, 1954.
10. Л. Н. Черкасова, Вестн. электропром-сти, № 6, 54, 1957.

EFFECT OF STRUCTURE ON THE THERMAL CONDUCTIVITY OF POLYMERS

L. N. Cherkasova (Moscow)

Summary

The experimental findings allow generalizations to be made concerning the nature of the change in thermal conductivity of polymers in the crystalline and amorphous states Polymers completely in the amorphous state have a tendency to increase their thermal conductivity with rise in temperature. In the crystalline state they lower their thermal conductivity on approaching the melting temperature. Above the temperature corresponding to complete melting of the crystals the change in the thermal conductivity coefficient obeys the correlations of the amorphous state.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 9

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ОЗОНА

И. А. Семиохин, Г. М. Панченков, В. К. Коровкин и А. В. Борисов

Коэффициенты разделения изотопов кислорода при использовании ряда реакций изотопного обмена относительно высоки, однако малая скорость обмена изотопов кислорода препятствует практическому применению метода химического обмена. Скорость процесса обмена можно увеличить, применяя подходящие катализаторы или создавая условия, в которых обмен будет происходить достаточно быстро.

В лаборатории химии и разделения изотопов МГУ была поставлена работа по разделению изотопов кислорода при синтезе озона в условиях тихого электрического разряда. При помощи приближенного метода В. М Татевского [1] [при использовании табличных значений $\gamma(r, w/T)$] была вычислена константа равновесия * реакции изотопного обмена:

$$2O_3^{16} + 3O_2^{18} \rightleftarrows 2O_3^{18} + 3O_2^{16}, \quad (1)$$

оказавшаяся равной 1,174 при 20° С. Результаты расчета позволяли надеяться, что при синтезе озона произойдет перераспределение изотопов кислорода между озоном и кислородом, если только скорость процесса будет достаточно большой. Изотопный обмен между кислородом и озоном в обычных условиях изучался в работах [2], где было показано, что этот обмен относительно медленный. Нам было интересно выяснить, как быстро происходит перераспределение изотопов кислорода между озоном и кислородом в условиях электрического разряда. Для этой цели были проведены опыты по изучению зависимости разделения изотопов кислорода при электросинтезе озона от времени пребывания газа в разряде, от длины озонатора и от методики накопления озона и отбора проб.

Экспериментальная часть

Описание установки. Для проведения опытов по изучению разделения изотопов кислорода при электросинтезе озона была изготовлена установка из молибденового стекла, принципиальная схема которой приведена на рис. 1. Кислород из баллона *1* пропускается в форбаллон *2*, являющийся буфером для смягчения резких толчков при впуске газа в установку. Из форбаллона газ поступал в печь *3*, наполненную окисью меди, для сожжения горючих примесей (в том числе и водорода). Температура печи поддерживалась равной примерно 300° С. Из печи газ проходил в очистительно-осушительную систему *4*, состоящую из четырех колонок с силикагелем и твердым едким кали. Силикагель предварительно очищался от следов железа кипячением с концентрированной соляной кислотой в течение нескольких суток при ежедневной смене кислоты, затем промывался дистиллированной водой до полного удаления ионов хлора и прокаливался при 400—450° С в токе очищенного воздуха. В колонках, наполненных силикагелем, газ очищался от пыли, следов масел и других адсорбирующихся загрязнений. Едкий кали использовался для осушки газа вследствие малого остаточного давления водяных паров в газе, пропущенном над ним (0,002 *мм* рт. ст. при 25° С). После предварительной очистки и осушки газ через реометр *5* поступал в ловушку *6* с силикагелем, охлаждаемую до —70, —80° С смесью ацетона с твердой углекислотой. В ловушке газ дополнительно осушался и затем направлялся в озонатор *7*, в котором происходил электросинтез озона.

* Расчет констант равновесия этой реакции при разных температурах, как представляющий самостоятельный научный интерес, будет рассмотрен в следующей статье авторов.

Из озонатора смесь озона с кислородом проходила через газовую пипетку *8*, служащую для отбора проб при определении концентрации озона, в систему параллельно включенных ловушек *9* с силикагелем. При проведении двухступенчатых опытов одна из ловушек охлаждалась смесью из твердой углекислоты и ацетона. Озон адсорбировался на силикагеле. После накопления определенного количества озон десорбировался и в смеси с аргоном (во избежание взрывов) поступал в печь *10*, наполненную очищенной стеклянной ватой. При 300—400° С озон разлагался и образовавшийся кислород в смеси с аргоном поступал обратно в реактор. Образующийся озон накапливался затем во второй ловушке с силикагелем. В одноступенчатых опытах часть

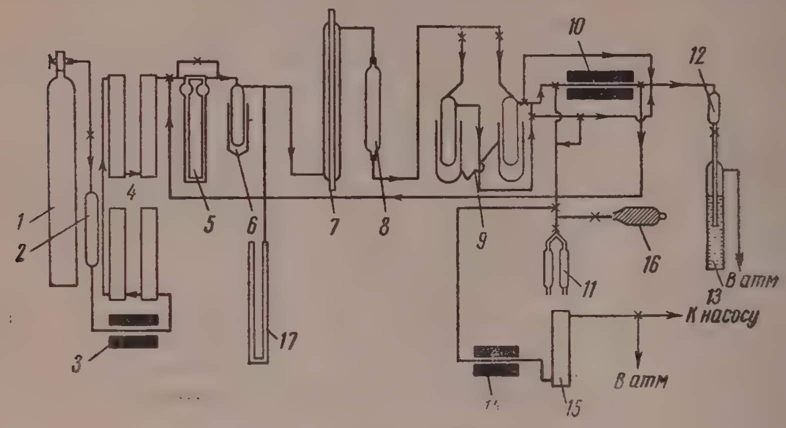


Рис. 1. Схема установки

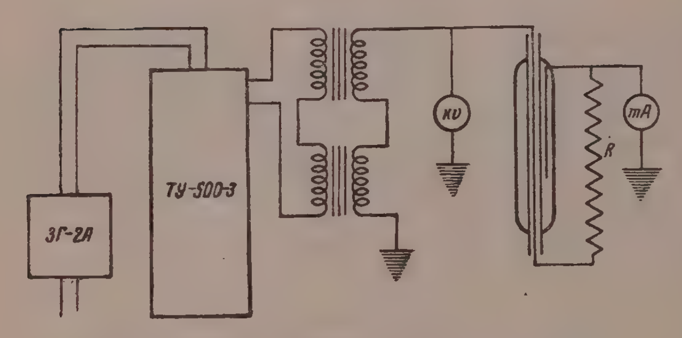


Рис. 2. Схема электрического питания установки.

накопленного в ловушке *9* озона переводилась в ампулы *11* для масс-спектрометрического анализа. Остальная часть озона разлагалась в трубчатой печи *10* и колонке с едким кали *12*, после чего кислород через маностат *13* выходил в атмосферу. Давление и скорость в первых опытах регулировались при помощи маностата, контактного вакуумметра, электромагнитного реле и регулировочного клапана (не показаны на рисунке). Вскоре мы, однако, отказались от этой системы регулировки из-за больших перепадов давления. В статье приводятся результаты опытов, выполненных на установке без системы регулировки. От кислорода озон освобождался при откачке форвакуумным насосом [до $(6—8)\cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. в наших опытах]. Для защиты масла в насосе и вакуумных резиновых шлангов от окисления озоном перед насосом устанавливались трубчатая печь *14* и колонка с едким кали *15*, в которых озон разлагался практически нацело. Давления в ампулах измерялись ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-1 *16*, в установке — ртутным манометром *17*. Длина реакционной зоны в озонаторе составляла 200—650 *мм*, ширина газового зазора—1 *мм*. Внешний диаметр внутреннего электрода равнялся 19 *мм*. Объем длинного озонатора составлял 41 *см*^{3}. Охлаждение электродов реактора производилось водой из термостата. Перед подачей во внутренний электрод высокого напряжения и после выхода из него вода проходила через стеклянную спираль сечением 0,3 *см* и длиною 8 *м*. Обе спирали с водой служили балластным сопротивлением. Электрическое сопротивление каждой спирали равнялось 17 MΩ. Питание озонатора электрическим током производилось от генератора звуковой частоты ЗГ-2А и трансляционного усилителя ТУ-500-3. Частота

›ка равнялась в опытах 1400 *гц*. Ток от усилителя подавался на два последовательно ключенных трансформатора ОМ-6 с суммарным коэффициентом трансформации 120 ›ис. 2). Крайняя клемма вторичной обмотки одного из трансформаторов была зазем›на. Ток высокого напряжения с крайней клеммы вторичной обмотки другого транс›рматора подавался к внутреннему электроду реактора. Внешний электрод озонатора ›л заземлен. Сила тока озонатора измерялась по мультицету Ц-312, падение напря›ения на электродах и балластном сопротивлении по статическому вольтметру С-96. ›апряжение в опытах равнялось 8 kV, сила тока 10—40 mA. Для определения мощ›ости в озонаторе нами использовался проточно-калориметрический метод, предло›енный впервые Е. Н. Ереминым и С. С. Васильевым [3]. Истинная мощность разряда ›авнялась 17—90 W. Концентрация озона определялась йодометрически.

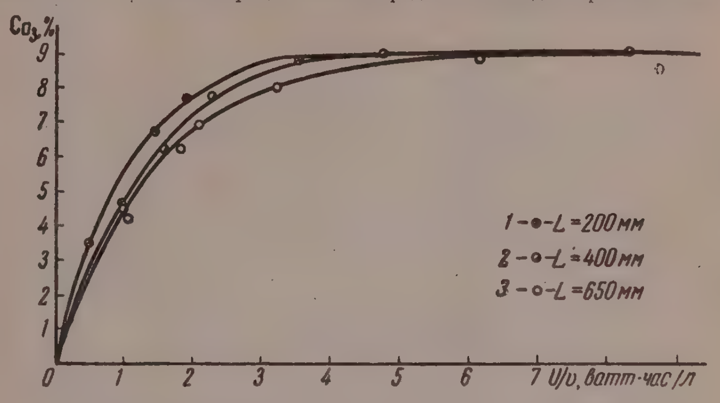


Рис 3. Кинетические кривые электросинтеза озона в озонаторах разной длины: *1*—20 *см*; *2*—40 *см* и *3*—65 *см*

На рис. 3 приведена кривая зависимости концентрации озона от удель›ой энергии *U/v* * (Wh/*л*). Максимальная концентрация озона, до›тигнутая в наших опытах, равнялась 10—11 об.%.

М е т о д и к а п р о в е д е н и я о п ы т о в. Перед началом работы включались ›ечь, термостат, звуковой генератор и накал ламп в усилителе. Установка откачи›алась форвакуумным насосом для удаления озона, оставшегося в ней от предыдущего ›пыта. После откачки установки до 1—3 *мм* рт. ст. через нее при атмосферном давлении ›ропускали такой объем кислорода, который гарантировал 5-, 10-кратный обмен газа › установке. Подготовка установки к работе занимала около часа. Затем по реометру ›станавливалась нужная скорость подачи кислорода, а регулировкой величины вы›одного напряжения и частоты в звуковом генераторе — необходимые сила тока и ›адение напряжения на электродах озонатора. Отбор проб производился после того, ›ак в объеме между озонатором и ампулами произойдет 5-, 10-кратный объем ›аза, благодаря которому состав газа в ампулах будет отвечать составу газа в реак›ионной зоне. Ампулы предварительно откачивались до (6—8)·10⁻² *мм* рт. ст. После ›ткачки ампулы помещались в сосуд Дьюара с жидким азотом, отключался форвакуум›ый насос и немного открывался кран, соединяющий ампулы с установкой. Смесь ›зона и кислорода вымораживалась на дне ампулы в количестве, не превышающем ›,5—1,0 *см*³, в зависимости от концентрации озона.

При большой концентрации озона смесь жидкого озона и кислорода имеет темно›иний цвет, при малой — бледно-голубой. После вымораживания необходимого ко›ичества озона кран перекрывался и включался форвакуумный насос. Ампулы отка›ивались в течение 1—2 час. до давления (6—8)·10⁻² *мм* рт. ст. Длительная откачка › большая разница в температурах кипения кислорода и озона гарантировали полное ›спарение кислорода. Отпайка ампул производилась под вакуумом при работающем ›асосе, что полностью устраняло возможность взрыва. Нами было отобрано около ›отни проб и не было ни одного случая взрыва ампулы во время отпайки под вакуумом. ›ерез сутки после отбора проб ампулы помещались в сушильный шкаф, где выдержи›ались 3—4 часа при 100° С для полного разложения озона. Тем самым устранялась ›озможность взрыва ампулы во время анализа, и, кроме того, предохранялись вакуум›ые шланги форвакуумного насоса масс-спектрометра от окисления озоном.

М а с с-с п е к т р о м е т р и ч е с к и й а н а л и з. Анализ изотопного соста›а кислорода производился на приборе типа МС-3 по молекулярным пикам кислоро-

* Отношение *U/v*, впервые введенное С. С. Васильевым, Н. И. Кобозевым, Е. Н. Ереминым [4] под названием удельной энергии, представляет количество энер›гии в ватт-часах, приходящееся на литр пропущенного через разряд газа.

да, отвечающим массам 32 и 34. Во время анализа образцов давление в ионном источнике не превышало $2 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст., в анализаторе — $(4-5)\ 10^{-7}$ *мм* рт. ст. Это обеспечивало стабильность работы прибора и хорошую точность анализов. Интенсивность пика 32 равнялась 18—20 V, интенсивность пика 34—70÷100 mV. Интенсивность остаточных пиков 32 обычно не превышала 40 mV, т. е. составляла 0,2% от интенсивности основного пика. Остаточные пики 34 не могли быть обнаружены даже при помощи выносного милливольтметра класса 0,5. Пики 33 и 36, отвечающие молекулам $O^{16}\ O^{17}$ и O_2^{18}, не учитывались при обработке результатов анализа, так как их интенсивность не превышала нескольких милливольт.

Коэффициент обогащения S равен

$$S = R_0 / R, \tag{2}$$

где R_0 и R — отношения $[O_2^{16}] / [O^{16}O^{18}]$ в исходном кислороде и в образце S больше единицы, если образец обогащен тяжелым изотопом.

Результаты опытов. Влияние удельной энергии. Фактор удельной энергии U/v имеет большое значение в газовой электрохимии как критерий сравнения эффективности проведения процессов. При постоянной мощности разряда изменение удельной энергии эквивалентно изменению времени пребывания реагентов в зоне реакции ($\mathrm{const}/v \approx \mathrm{const}\ t$). Поэтому зависимость коэффициента обогащения от U/v в этом случае будет указывать на кинетику процесса обогащения. Но даже и при изменении мощности разряда от опыта к опыту фактор U/v можно использовать как эквивалент времени в разных кинетических расчетах. Как показали многочисленные работы лаборатории катализа и газовой электрохимии МГУ, фактор U/v является своего рода критерием подобия, позволяющим сравнивать эффективность процессов, проведенных при различных условиях и даже в реакторах разного масштаба.

В большинстве наших опытов мощность разряда в озонаторе поддерживалась примерно постоянной и равной 90 W. Однако некоторые опыты были проведены хотя и при одинаковых величинах U/v но при разных мощностях разряда. Несмотря на это, опытные значения коэффициента обогащения S хорошо укладывались на общую кривую зависимости S от U/v (это относится как к рис. 4, так и к рис. 5, 6). На рис. 4 представлены результаты опытов, при 20° С и 750 *мм* рт. ст. Если сопоставить ход кривой зависимости S от U/v (рис. 4) с ходом кривой зависимости c_{O_3} от U/v (рис. 3), то можно заметить, что стационарная концентрация озона достигается при тех же значениях U/v, что и стационарное состояние процесса изотопного обмена. При постоянной мощности разряда это говорит о том, что перераспределение изотопов в условиях разряда происходит одновременно с ведущей к нему реакцией. Нами из объемных скоростей и объема озонатора было ориентировочно вычислено время достижения стационарного состояния при разделении изотопов. Тот факт, что оно оказалось очень малым (порядка 1 сек.), указывает на большую скорость реакций изотопного обмена в условиях электрического разряда. Среднее значение коэффициента обогащения для значений $U/v \geqslant 2$ Wh/*л* найдено равным 1,08.

Влияние длины озонаторов. Нами были проведены опыты в озонаторах с одинаковыми разрядными промежутками и диаметрами электродов при длине их в 20, 40 и 65 *см*. Мощность озонаторов составляла 17,61 и 87 W, соответственно. Температура охлаждающей воды равнялась 20° С, давление в озонаторах — 750 *мм* рт. ст. Опыты показали, что коэффициент обогащения не зависит практически от длины озонаторов при изменении ее от 20 до 65 *см* и составляет 1,08—1,10 при $U/v \geqslant 2$ Wh/*л*.

Влияние методик накопления озона и отбора проб. Поскольку для проведения двух- и многоступенчатых опытов необходимо получать в первой ступени относительно большие количества озона, ради безопасности целесообразно накапливать его на очищенном

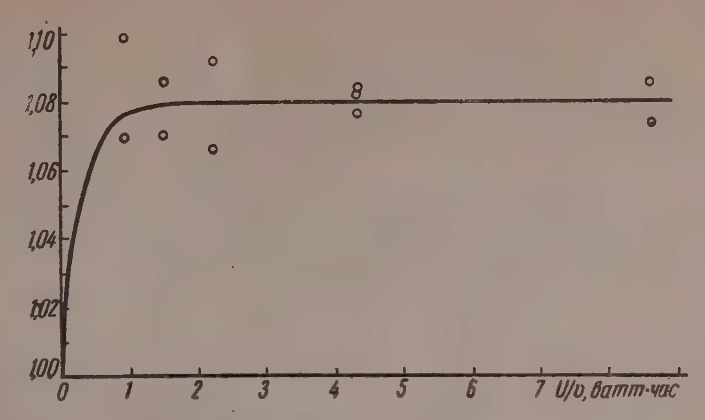


Рис. 4. Зависимость коэффициента обогащения от удельной энергии в озонаторе длиною 65 *см*

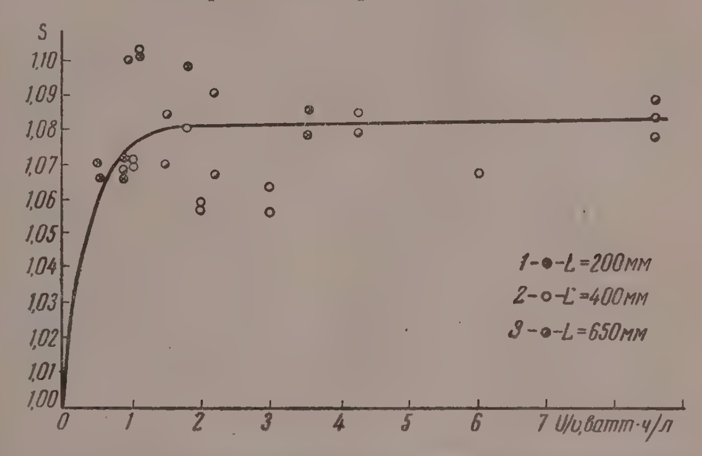


Рис. 5. Зависимость коэффициента обогащения от удельной энергии в озонаторах разной длины: *1*—20 *см*; *2*—40 *см* и *3*—65 *см*

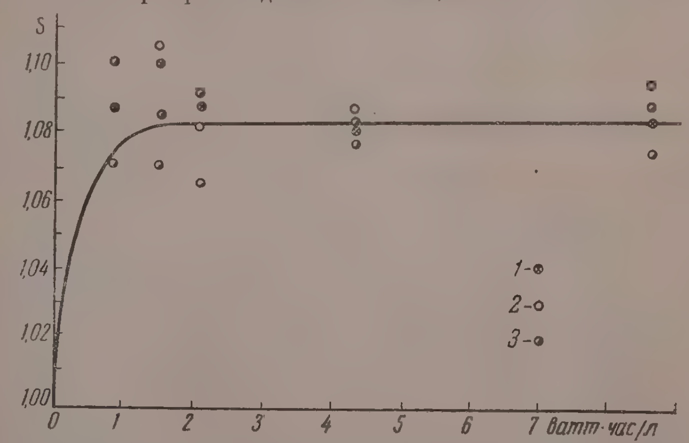


Рис. 6. Зависимость коэффициента обогащения от удельной энергии для разных методик накопления озона и отбора проб: *1* — на силикагеле; *2* — на силикагеле с аргоном; *3* — с жидким азотом без силикагеля; длина озонатора 650 *мм*.

силикагеле при температуре — 75, — 80° С. Десорбция озона с силикагеля с последующим разложением до кислорода безопасна при использовании какого-либо инертного газа, например аргона. Чтобы выяснить, не имеет ли места изотопический эффект при адсорбции и десорбции озона с силикагеля, мы провели 3 серии опытов с разными методиками накопления озона и отбора проб. В первой серии опытов раствор озона в кислороде накапливался в ампулах, охлаждаемых жидким азотом, из которых затем испарением под вакуумом удалялся кислород. Озон перед масс-спектрометрическим анализом разлагался до кислорода. Во второй серии опытов озон накапливался на силикагеле при — 75,—80° С, после чего переводился в предварительно откачанные ампулы, охлаждаемые жидким азотом. В третьей серии опытов озон также накапливался на силикагеле, однако до его перевода в ампулы через ловушку с силикагелем пропускался аргон, который предварительно удалял адсорбированный кислород. Затем озон с аргоном переводился в ампулы, из которых аргон удалялся под вакуумом. Как видно из рис. 6, методики накопления озона и отбора проб также мало влияют на разделение изотопов кислорода при электросинтезе озона.

Выводы

1. С помощью статистического метода расчета изотопных равновесий, предложенного В. М. Татевским, вычислена константа равновесия реакции $2O_3^{16}+3O_2^{18}=2O_3^{18}+3O_2^{16}$, оказавшаяся равной 1,174 при 20° С.

2. Сконструирована установка, удобная для определения коэффициента однократного разделения и проведения многоступенчатых опытов по разделению изотопов кислорода.

3. Показано, что стационарное состояние в условиях разряда достигается при значениях U/v, равных 2 Wh/*л*, т. е. за время порядка секунды.

4. Обнаружено, что обогащение озона изотопом O^{18} практически не зависит от длины озонаторов и методики накопления озона и отбора проб.

5. В условиях одноступенчатых опытов в озонаторах разной длины при 20° С и 750 *мм* рт. ст. получены значения коэффициентов обогащения, равные 1,08—1,10.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 13.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, Ж. физ. химии, 25, 261, 1951.
2. R. Ogg a; W. Sutphen, J. Chem. Phys., 21, 2078, 1953; Trans. Faraday. Soc., 17, 47, 1954.
3. Е. Н. Еремин, С. С. Васильев, Уч. зап. МГУ, 86, кн. 2, 68, 1946.
4. С. С. Васильев, Н. И. Кобозев, Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 7, 620, 1936.

SEPARATION OF OXYGEN ISOTOPES IN THE PROCESS OF ELECTROSYNTHESIS OF OZONE

I. A. Semiokhin, G. M. Panchenkov, V. K. Korovkin and *A. V. Borisov*
(Moscow)

Summary

The separation of oxygen isotopes has been accomplished by the method of chemical exchange under electrical discharge conditions. An apparatus has been devised, convenient for determining the coefficient of once-through separation of the isotopes, and experiments have been carried out of the multistage separation of oxygen isotopes in the electrosynthesis of ozone. The steady state in the isotope exchange between oxygen and ozone has been shown to be established within one second. This bears evidence to the high rate of redistribution of the isotopes under electrical discharge conditions. The enrichment of the ozone in the ozonizer with 0^{18} isotope practically does not depend on the ozonizers long and on the methods of the ozone accumulation and of the tests taking. Under one stage experimental conditions in reactors of different lengths with gas space 1 mm wide the values of the coefficients obtained at 20° C and 750 mm Hg were found to be 1.08—1.10.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 9

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ МАСС ФАЗ. I

Л. С. Палатник, Г. Р. Виногоров, М. Б. Каган и В. Б. Куропятник

Целью настоящей работы является изучение равновесия в жидких гетерогенных ...огокомпонентных системах для построения диаграмм состояния. Этот вопрос вы...зает интерес многих исследователей, так как различные отрасли промышленности ...лкиваются с практическим использованием такого рода систем. Особенно широко ...т вопрос изучается в течение последних 10—15 лет [1—10]. Изучено очень большое ...ло гетерогенных жидких систем, содержащих два, три и большее число компонен... Найдена, например, многокомпонентная система, состоящая из восьми жидких ..., находящихся в равновесии [11].

Имеются попытки систематизировать данные о растворимости многокомпонентных ...дких систем. Метч [12] приводит таблицу, в которой собрано около 400 пар огра...ченно смешивающихся органических жидкостей. Этому вопросу посвящены также ...боты ряда других авторов [13, 14].

Большой интерес вызывает изучение вопроса о селективности отдельных раство...телей. Использованию нитрилов в качестве селективных растворителей посвящает ...ою работу Саундерс [15].

Часть работ посвящена изучению солютропических свойств некоторых жидкостей, ...торые нельзя не учитывать при выборе растворителей для экстракции ряда веществ. ...работе [16] дается объяснение явлению солютропии.

Френсис [17] изучал способность некоторых органических растворителей давать ...еси одинаковой или близкой плотности (так называемые изопикнические смеси). ...к известно, жидкости с одинаковыми плотностями, подобно азеотропам, почти не ...даются разделению. Следовательно, это свойство жидкостей также необходимо ...итывать при выборе промышленных растворителей. Им изучался также вопрос ...применении жидкой двуокиси углерода в качестве технического растворителя [18]. ...работе [19] исследовался вопрос о применении жидкой двуокиси серы для экстрак...и и очистки некоторых нефтяных фракций.

Необходимо отметить, что до настоящего времени построение диаграмм раство...мости многокомпонентных гетерогенных жидких систем производилось при помощи ...щепринятых методов физико-химического анализа (определение коэффициентов ...еломления, плотности, вязкости, электропроводности и других свойств растворов, ...прерывно изменяющихся в зависимости от изменения концентрации компонентов ...еси).

В работе [20], например, изучалась растворимость ряда тройных систем методом ...отермического титрования с последующим определением концентраций компонентов ...растворах по изменению коэффициентов преломления.

Этот же метод исследования был применен в работе [21] при изучении тройных ...стем, содержащих спирты, могущие заменить этиловый спирт в некоторых экстрак...онных процессах.

В работе [22] при изучении фазовых равновесий некоторых тройных систем ...пользовался для построения бинодальных кривых метод Отмера и Тобиаша [23].

Растворимость в системе 1,2-дихлорэтан — этиловый спирт — вода, изучением ...торых занимались В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткулина [24], определялась при по...щи политермического метода В. Ф. Алексеева. Вопросом о применении этого метода ...тройным системам занимался М. Л. Крупаткин [25].

Д. П. Белоцкий [26] изучил различные свойства тройной системы этиловый ...ирт — анилин — хлороформ (вязкость, электропроводность и др.).

Следует отметить, что перечисленные выше методы физико-химического и хими...ского анализа оказываются зачастую очень громоздкими и продолжительными, ...иногда совсем непригодными (при наличии незначительных концентраций компо...нтов в растворах).

Настоящая работа была предпринята с целью проверки пригодности для построе...ия диаграмм равновесия гетерогенных жидких систем метода измерения масс фаз, ...едложенного одним из авторов настоящей работы [27].

Построение диаграмм растворимости при помощи метода взвешивания ...аз в основном сводится к определению масс фаз, возникающих в много-

компонентных гетерогенных жидких системах. Для анализа различны фаз многокомпонентных систем необходимо знать массы этих фаз и масс отдельных компонентов системы. В связи с этим была проведена предва рительная работа для выбора методики определения масс фаз.

В результате ряда экспериментов была выбрана следующая методика Для разделения смесей использовался сосуд с углублением на дне (рис. 1 и специальная пипетка с капиллярным концом, что давало возможност разделять фазы с точностью до малой капли. Использование демпферны аналитических весов давало возможность с доста точной точностью и необходимой быстротой про изводить взвешивание.

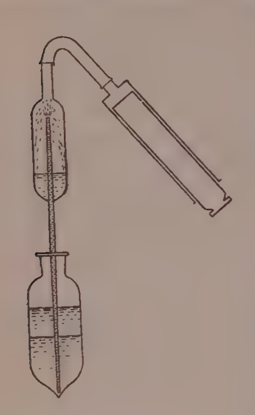


Рис. 1. Прибор для разделения фаз

Для медленного и равномерного отсоса жид кости необходимо было создать разрежение, чт достигалось при помощи стеклянного шприца позволявшего регулировать скорость отсоса жид кости.

После того как в описанном выше сосуде, снаб женном притертой пробкой для уменьшения по терь в случае работы с легко летучими раствори телями, составлялась путем взвешивания отдел ных компонентов смесь, вес которой также опре делялся, содержимое сосуда тщательно взбалты валось в течение длительного времени. Затем смес оставляли в покое до достижения полного разделе ния фаз. В случае образования более стойких эмульсий, что имело место в некоторых системах содержащих воду, полное расслоение достига лось дополнительным центрифугированием После полного расслоения системы на фазы пипетка описанного выш прибора посредством винтового устройства (использовалось кремальер ное устройство от микроскопа) опускалась на дно сосуда; затем при помощ шприца создавалось разрежение, необходимое для извлечения нижнег слоя смеси. Оставшийся верхний слой взвешивался и по разности весо определялся вес извлеченного нижнего слоя. Таким образом, обычно взвешивание давало возможность определить массы компонентов первоначальной смеси и массы фаз по достижении равновесия.

Таблица 1

Содержание анилина, %		Примечание
Метод взвешивания фаз	Химический метод	
9,3	9,50	Гептановый слой
12,0	11,90	
7,0	6,87	
76,0	75,86	Анилиновый слой
72,0	71,80	
84,0	84,20	

Для определения положения кривой растворимости (бинодальной кривой) тройной системы применялся классический метод изотермического титрования смеси двух компонентов третьим. В случае титрования гомогенного раствора двух компонентов третьим гетерогенизирующим компонентом титрование производилось до появления устойчивого помутнения при прибавлении одной (последней) капли этого компонента. Соста раствора, соответствующего каждой точке кривой растворимости, може быть определен, если известны массы каждого из двух компоненте раствора и третьего, добавляемого при титровании.

Таким образом, определение положения бинодальной кривой сводитс к взвешиванию компонентов смеси и дальнейшей математической обрабо ке результатов.

Определение положения конод производилось графическим методом Графический метод построения конод сводится к следующему: специальна линейка, имеющая метку 0 (нуль) посредине и вращающаяся вокруг не

к вокруг оси, устанавливается нулевым делением в исследуемую точку ерогенной области диаграммы, для которой определены концентрации мпонентов системы и соотношение масс фаз.

Таблица 2

Взаимная растворимость в системе метиловый спирт—вода—дихлорэтан

Вес. % воды	Вес. % метилового спирта	Вес. % дихлорэтана	Вес. % воды	Вес. % метилового спирта	Вес. % дихлорэтана
98,7	0,00	1,3	30,6	53,1	16,3
90,3	8,2	1,5	27,8	52,6	19,6
84,2	14,1	1,7	26,6	51,4	22,0
78,3	20,2	1,5	22,4	51,2	26,4
76,2	22,4	1,4	16,5	49,0	32,9
69,1	28,4	2,5	19,1	47,2	33,7
53,2	42,2	4,6	14,2	43,2	45,6
51,9	43,0	5,1	10,4	38,0	51,6
47,7	45,6	6,7	8,1	32,9	59,0
47,1	46,0	6,9	7,2	30,1	62,7
43,1	48,9	8,0	5,8	26,4	67,8
39,5	51,4	9,1	4,7	23,0	72,3
34,3	52,3	13,4	3,4	20,0	76,6
32,0	52,1	15,4	2,0	13,6	85,1
31,5	53,6	14,9			

Таблица 3

аимная растворимость в системе дихлорэтан—изопропиловый спирт—вода

ихлорэтан, %	Изопропиловый спирт, %	Вода, %
4,3	31,8	63,9
5,5	33,9	60,6
8,3	36,7	55,0
10,1	43,2	49,7
10,3	39,0	50,7
13,1	40,6	46,3
17,0	42,8	40,2
19,0	45,6	35,4
25,5	45,6	29,9
28,8	44,3	27,9
29,1	45,8	25,1
29,9	45,9	24,2
33,4	46,0	20,6
38,2	37,8	24,0
38,6	45,4	16,0
47,3	41,0	11,7
47,6	40,9	11,5
50,2	40,0	9,8
51,4	40,0	8,6
60,2	33,9	5,9
68,6	27,1	4,3
75,0	22,3	2,7

Таблица 4

Взаимная растворимость в системе *н*-гептан—хлороформ—анилин

Вес. % *н*-гептана	Вес. % хлороформа	Вес. % анилина
6,1	0	93,9
6,6	6,3	87,1
7,8	11,9	80,3
9,1	14,4	76,5
12,3	20,0	67,7
13,8	22,2	64,0
14,7	23,3	62,0
19,6	26,2	54,2
20,6	27,0	52,4
32,8	29,5	37,7
34,6	30,0	35,4
46,0	27,6	26,4
49,2	26,8	24,0
58,5	23,6	17,9
70,0	17,7	12,3
78,6	12,5	8,9
84,7	7,6	7,7
90,0	2,4	7,6
92,4	0	7,6
Критическая точка		
33,8	29,8	36,4

Постепенным вращением линейки добиваются такого однозначного оложения ее, при котором, согласно правилу рычага, достигается равенство $L_1/L_2 = m_2/m_1$ (где L_1 и L_2— отрезки, отсекаемые на рис. 2 исследуеюй точкой на искомой коноде; m_2/m_1— отношение масс фаз), после чего роводят коноду, т. е. линию, соединяющую между собой точки на кривой астворимости, соответствующие составам сопряженных растворов.

С целью проверки применимости метода взвешивания фаз нами было поставлено изучение системы анилин — четыреххлористый углерод — нормальный гептан с одновременным определением содержания анилина бромометрическим методом в отделяемых фазах [28].

Результаты опытов сведены в табл. 1.

Таким образом, настоящий метод дает возможность определить состав фаз с точностью до 0,2%.

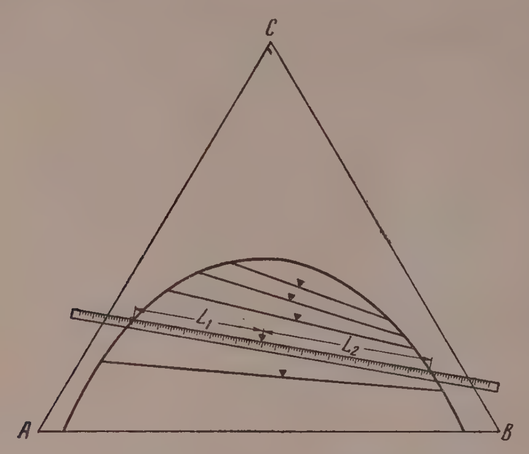


Рис. 2. Линейка для построения конод

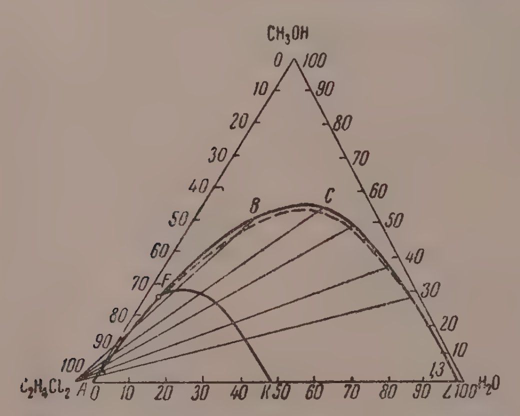


Рис. 3. Система дихлорэтан — метиловый спирт — вода. Сплошная линия — метод взвешивания фаз при 18° (±0,5°). Пунктирная линия — кривая работы [21] при 25°

С целью проверки данного метода было проведено исследование систем: вода — метиловый спирт — дихлорэтан, вода — изопропиловый спирт— дихлорэтан, изученных в работе [21].

Изучение диаграммы равновесия этих систем было проведено при 18° (±0,5°). Результаты этой проверки приведены на рис. 3 и 4 и в табл. 2 и 3.

Этим же методом была исследована неизученная ранее тройная система с бинарным расслаиванием: анилин — хлороформ — *н*-гептан. Бинодальная кривая строилась методом изотермического титрования. Определение растворимости в двойной системе анилин — *н*-гептан производилось аналитическим методом, основанным на измерении масс фаз, находящихся в равновесии.

Нами были получены данные, приведенные в табл. 4 и 5.

Из полученных данных была построена диаграмма растворимости стемы анилин-хлороформ-*н*-гептан, приведенная на рис. 5.

Таблица 5

Состав сопряженных растворов

Анилиновый слой			н-Гептановый слой		
Вес. % *н*-гептана	Вес. % хлороформа	Вес. % анилина	Вес. % *н*-гептана	Вес. % хлороформа	Вес. % анилина
6,3	5,8	87,9	86,9	5,8	7,3
8,3	13,4	78,3	77,0	13,4	9,6
10,3	17,7	72,0	70,0	17,7	12,3
11,3	19,5	69,2	66,5	19,5	14,0
15,2	23,7	61,6	58,2	23,7	18,1
18,4	25,9	55,7	53,0	25,9	21,1
26,0	28,7	45,3	42,5	28,7	28,8

Из табл. 5 видно, что система не солютропна, так как хлороформ одинаковым образом распределяется в обоих слоях. Как видно из рис. 5,

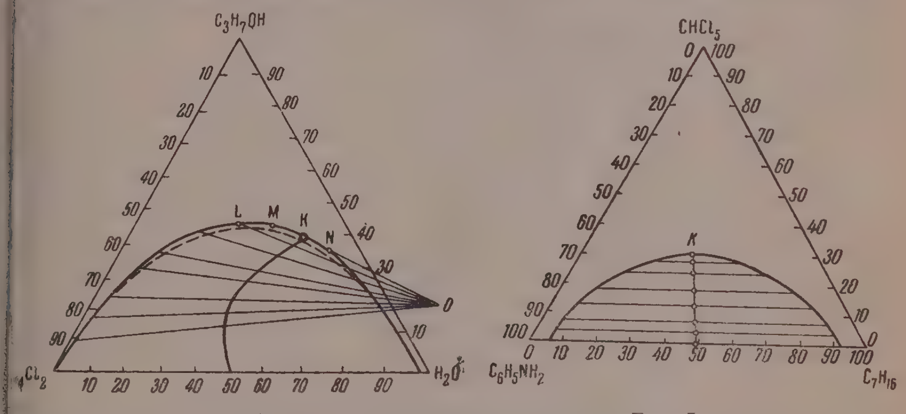


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Система дихлорэтан — изопропиловый спирт — вода. Сплошная линия — метод взвешивания фаз при 18° (±0,5°). Пунктирная линия — кривая из работы [21] при 25°

Рис. 5. Система анилин — хлороформ — *н*-гептан, изученная методом взвешивания фаз при 18° (±0,5°)

коноды идут параллельно основанию треугольника. Пересечение линий, соединяющих середины конод, с кривой растворимости дает критическую точку *K*. Критический раствор содержит анилина 36,4 %, хлороформа 29,8 %, *н*-гептана 33,8 %.

Выводы

1. Для построения диаграмм равновесия тройных гетерогенных жидких систем применен метод измерения масс фаз.

2. Для оценки применимости и точности метода измерения масс фаз были проведены контрольные опыты на системе: анилин — четыреххлористый углерод — *н*-гептан с одновременным бромометрическим определением анилина и проверены диаграммы равновесия двух систем: вода — метиловый спирт — дихлорэтан, вода — изопропиловый спирт — дихлорэтан, ранее описанные в литературе [21]. Экспериментально установлено, что точность метода замера масс фаз не ниже ∼0,2 %.

3. Исследована система анилин — хлороформ — *н*-гептан при 18 (±0,5°) методом измерения масс фаз.

4. Настоящая работа подтверждает применимость метода измерения масс фаз и разработанной нами экспериментальной методики для построения диаграмм равновесия трехкомпонентных гетерогенных жидких систем.

Поступила
19.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Elgin, Industr. and Engng Chem., 38, 26, 1946.
2. J. C. Elgin, Industr. and Engng Chem., 39, 23, 1947.
3. J. C. Elgin, Industr. and Engng Chem., 40, 53, 1948.
4. J. C. Elgin, Industr. and Engng Chem., 41, 35, 1949.
5. J. C. Elgin, Industr. and Engng Chem., 42, 47, 1950.
6. R. E. Treybal, Industr. and Engng Chem., 43, 79, 1951.
7. R. E. Treybal, Industr. and Engng Chem., 44, 53, 1952.
8. R. E. Treybal, Industr. and Engng, Chem., 45, 58, 1953.
9. R. E. Treybal, Industr. and Engng Chem., 46, 91, 1954.
10. R. E. Treybal, Industr. and Engng Chem., 47 (p. II), 536, 1955
11. J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 72, 10, 1950.
12. F. A. V. Metzch, Angew. Chemie, 65, 586, 1953.
13. Y. L. Gladel, J. Durandet, Rev., Inst. pang. Petr 9, 221, 1955.
14. J. C. Smith, Industr. and Engng Chem., 42, 1438, 1950.
15. K. W. Saunders, Industr. and Engng Chem. 43, 1, 1951.
16. G. N. Vriens, E. C. Medcalf, Industr. and Engng Chem., 45, 1098, 1953.
17. A. W. Fransis, Industr. and Engng Chem., 45, 2789, 1953.
18. A. W. Fransis, Industr. and Engng Chem., 47, 230, 1955.
19. C. N. Satterfield, J. H. Powell, E. A. Oster, J. P. Noyes, Industr. and Engng Chem., 47, 1458, 1955.
20. J. H. Jones, J. F. McCants, Industr. and Engng Chem., 46, 1956, 1954.
21. А. К. Франке, Взаимная растворимость в тройных жидких системах, Диссертация, Харьков, 1953.
22. L. F. Crooke, Matheu van Winkle, Industr. Engng Chem., 46, 1474, 1954.
23. F. Othmer, P. E. Tobias, Industr. and Engng Chem., 33, 1240, 1941.
24. В. В. Удовенко, и Л. Г. Фаткулина, Ж. физ. химии, 24, 892, 1952.
25. И. Л. Крупаткин, Ж., общ. химии, 25, 2023, 1955.
26. Д. П. Белоцкий, Физ.-хим. анализ тройной системы этиловый спирт—анилин—хлороформ, Диссертация, Черновицы, 1952.
27. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, Ж. техн. физ., 20, 2340, 1958.
28. Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1949.

INVESTIGATION INTO MULTICOMPONENT HETEROGENEOUS SYSTEMS WITH THE AID OF THE PHASE MASS METHOD. I

L. S. Palatnik, G. R. Vinogorov, M. B. Kagan* and *V. B. Kuropyatnik

(Kharkov)

Summary

In the present work a new procedure for studying multicomponent liquid systems is described, based on determination of the mass of the individual components and of the mass of the phases on reaching equilibrium. The method makes for comparatively rapid investigation of the system and permits plotting of the equilibrium diagram since it is not connected with the carrying out of chemical or physico-chemical analyses.

The method was shown to be valid by test on the following systems: water—methyl alcohol dichloroethane and water—isopropyl alcohol—dichloroethane investigated by A. K. Franke.

In the case of the system aniline—carbon tetrachloride—*n*-heptane bromometric determinations was also made of aniline. The results obtained by the phase mass and chemical methods did not differ by more than 0.2%.

Investigations were also made at 18° C of the system aniline—chloroform—*n*- heptane, not studied previously, and its equilibrium diagram was plotted.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 9

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ.

I. МЕТОД

В. Л. Хейфец и А. Б. Шейнин

Метод количественного изучения кинетики электродных процессов, основанный на осциллографической записи кривых потенциал—время при включении (или выключении) поляризующего тока, был впервые применен еще в 1939 г. в работах В. А. Ройтера с сотрудниками [1—3] и в настоящее время получил значительное распространение [4—7]. Преимущества осциллографического метода по сравнению с обычными поляризационными измерениями были указаны А. Т. Ваграмяном и З. А. Соловьевой [8]; главное из них состоит в том, что очень короткое время съемки (порядка тысячных или сотых долей секунды) позволяет избежать искажений, связанных с изменением состояния поверхности электрода (в частности, с изменением ее величины).

Об обработке осциллографических кривых. Если металлический электрод погружен в раствор собственных ионов, то процессы, протекающие на его поверхности при включении тока постоянной плотности I, могут быть описаны уравнением:

$$I = C\frac{d\Delta\varphi}{d\tau} + i, \tag{1}$$

где C — емкость 1 $см^2$ двойного слоя, $\Delta\varphi$ — сдвиг потенциала от равновесного значения, τ — время, i — плотность тока утечки.

Уравнение (1) основано на представлении о двойном электрическом слое как о плоском конденсаторе с утечкой, определяемой скоростью электродной реакции. Оно справедливо, следовательно, в том случае, когда потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода (ψ_1- потенциал) равен постоянной величине.

Если скорость электродной реакции определяется замедленностью стадий разряда-ионизации, то

$$i = i_0\left(e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi} - e^{-(\alpha zF/RT)\Delta\varphi}\right), \tag{2}$$

где z — число электронов, участвующих в реакции, F — число Фарадея, R — газовая постоянная, T — температура, α и β — дробные коэффициенты ($\alpha + \beta = 1$), i_0 — ток обмена. (Уравнение записано для случая анодной поляризации.)

Подставляя (2) в (1), получим

$$\frac{d\Delta\varphi}{d\tau} = \frac{I}{C} - \frac{i_0}{C}\left(e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi} - e^{-(\alpha zF/RT)\Delta\varphi}\right). \tag{3}$$

При выключении тока $I = 0$, и

$$\frac{d\Delta\varphi}{d\tau} = -\frac{i_0}{C}\left(e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi} - e^{-(\alpha zF/RT)\Delta\varphi}\right). \tag{4}$$

Для случая катодной поляризации справедливы уравнения, отличающиеся от (3) и (4) только знаком перед скобками.

Для сопоставления экспериментальных кривых включения и выключения тока с теоретическими уравнениями (3) и (4) некоторые исследо-

ватели предлагали интегрировать эти уравнения. Поскольку, однако, интегрирование в общем виде провести нельзя, этот способ оказался пригоден лишь для некоторых простейших частных случаев.

Так, В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян [1] интегрировали уравнения (3) и (4) в предположении $\alpha = \beta = {}^1/_2$ и применили полученные уравнения к исследованию электродных процессов на некоторых металлах в растворах собственных ионов. В. И. Кравцов [6] использовал осциллографический метод для исследования электродных процессов, протекающих на металлах, растворяющихся в кислотах, и рассмотрел при этом два крайних случая: случай больших поляризаций, когда можно пренебречь одним из экспоненциальных членов в уравнениях (3) и (4), и случай малых поляризаций, когда можно разложить экспоненциальные члены уравнений (3) и (4) в ряд и ограничиться небольшим числом членов разложения.

Помимо ограничений, связанных с условиями интегрирования уравнений (3) и (4), имеется и другое обстоятельство, затрудняющее использование этих уравнений в их интегральной форме: для применения этих уравнений необходимо знать величину предельного смещения потенциала $\Delta\varphi_\infty$*. Экспериментальное определение этой величины всегда связано с некоторой погрешностью: если время съемки мало, то потенциал может не успеть достигнуть предельного значения, отвечающего данной плотности поляризующего тока; если же время съемки велико, то возникает опасность изменения состояния электрода (в том числе величины его истинной поверхности), в результате чего изменится, конечно, и величина $\Delta\varphi_\infty$.

В некоторых случаях В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян применяли для обработки осциллографических кривых другой метод, не связанный с интегрированием уравнений (3) и (4) и основанный на определении величины $\Delta\varphi_\infty$ и тангенса угла наклона кривой в момент $\tau = 0$. Этот метод позволяет определить величину тока обмена i_0, если известны коэффициенты α и β, но не дает возможности сопоставить ход экспериментальной кривой с требованиями теории. Кроме того, этот метод требует экспериментального определения $\Delta\varphi_\infty$ и тангенса угла наклона осциллографической кривой в начальной точке; погрешности, связанные с определением $\Delta\varphi_\infty$, обсуждались выше; что касается тангенса угла наклона, то его определение тоже связано с заметными ошибками, так как начальные участки осциллограмм в большинстве случаев имеют искажения (пики в работе [7]). Наконец, как уже отмечалось, метод применим лишь в том случае, если известны коэффициенты α и β. Все эти обстоятельства в значительной степени ограничивают возможности его применения.

Ниже излагается новый метод обработки осциллографических кривых, основанный на использовании уравнений (3) и (4) в их дифференциальной форме. Метод применим при любых значениях поляризации и позволяет не только проверить подчинение осциллографических кривых требованиям теории, но и определить как величину тока обмена i_0, так и коэффициенты α и β. Кроме того, метод не требует знания предельного смещения потенциала $\Delta\varphi_\infty$.

Особенно удобными для обработки по излагаемому ниже методу оказываются кривые выключения тока. Если в уравнение (4) вынести за скобки множитель $e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi}$ и учесть, что $\alpha + \beta = 1$, то уравнение примет следующий вид:

$$\frac{d\Delta\varphi}{d\tau} = -\frac{i_0}{C} e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi} \left(1 - e^{-(zF/RT)\Delta\varphi}\right). \tag{5}$$

Логарифмирование этого уравнения приводит к выражению:

$$\ln\left|\frac{d\Delta\varphi}{d\tau}\right| - \ln\left|1 - e^{-(zF/RT)\Delta\varphi}\right| = \frac{\beta zF}{RT}\Delta\varphi + \ln\frac{i_0}{C} \tag{6}$$

---

* Величина $\Delta\varphi_\infty$ в интегральных уравнениях появляется в результате исключения из них неизвестной величины истинной плотности тока I путем использования условия: при $\tau = \infty$, $\Delta\varphi = \Delta\varphi_\infty$ и $d\Delta\varphi/d\tau = 0$.

Левая часть уравнения (6) содержит лишь такие величины, которые можно найти из экспериментальной кривой выключения тока. (Производная $d\,\Delta\varphi/d\tau$ легко определяется как тангенс угла наклона кривой выключения.) Если считать, что емкость электрода C не меняется в данном интервале значений $\Delta\varphi$, то из уравнения (6) следует, что между левой частью уравнения и величиной $\Delta\varphi$ должна существовать прямолинейная зависимость, причем тангенс угла наклона прямой равен $\beta zF/RT$, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, равен $\ln(i_0/C)$.

Как легко убедиться, уравнение (6), выведенное нами для выключения анодной поляризации, полностью справедливо также и для выключения катодной поляризации.

В некоторых частных случаях обработка осциллограмм упрощается. Так, в случае выключения больших положительных (анодных) поляризаций можно пренебречь экспоненциальным членом во втором слагаемом левой части уравнения (6); при этом уравнение примет следующий вид:

$$\ln\left|\frac{d\Delta\varphi}{d\tau}\right| = \frac{\beta zF}{RT}\,\Delta\varphi + \ln\frac{i_0}{C}. \tag{7}$$

В случае выключения больших отрицательных (катодных) поляризаций во втором слагаемом левой части уравнения (6) можно пренебречь единицей и преобразовать уравнение (6) к виду:

$$\ln\left|\frac{d\Delta\varphi}{d\tau}\right| = -\frac{\alpha zF}{RT}\,\Delta\varphi + \ln\frac{i_0}{C} \tag{8}$$

Следовательно, в случае выключения больших поляризаций величины i_0, α и β могут быть найдены * при помощи уравнений (7) и (8) из графиков, построенных в координатах $\ln|d\,\Delta\varphi/d\tau| - \Delta\varphi$.

Для обработки осциллограмм включения изложенный метод не пригоден. Если, однако, коэффициенты α и β известны, то кривые включения тока могут быть использованы для определения тока обмена i_0. В самом деле, из уравнения (3) следует, что между $d\Delta\varphi/d\tau$ и $(e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi} - e^{-(\alpha zF/RT)\Delta\varphi})$ должна существовать прямолинейная зависимость, причем тангенс угла наклона прямой равен $-i_0/C$.

До сих пор мы предполагали, что на электроде не протекают никакие другие реакции, кроме исследуемой, и что концентрационные изменения в приэлектродном слое отсутствуют. Поскольку, однако, такого рода факторы в действительности могут иметь место, интересно выяснить, в какой мере они сказываются на форме осциллографических кривых.

О влиянии побочных процессов на электроде на ход осциллографических кривых. Если на электроде параллельно с основным процессом протекает другой, побочный (например, разряд — ионизация ионов водорода), то для случая включения тока, по аналогии с уравнением (1), можно записать

$$I = C\,\frac{d\Delta\varphi}{d\tau} + i + i', \tag{9}$$

где i — скорость основного процесса, i' — скорость побочного процесса При этом, если скорость основного процесса определяется замедленностью стадии разряда—ионизации, то для величины i справедливо уравнение (2).

Обозначим через η долю основного процесса, тогда

$$\eta = \frac{i}{i - i'}. \tag{10}$$

---

* Мы предполагаем, что величина емкости 1 $см^2$ истинной поверхности электрода известна

Решая уравнение (10) относительно i' и подставляя полученное значение в (9), после простых преобразований с учетом (2), получим

$$\frac{d\Delta\varphi}{d\tau} = \frac{I}{C} - \frac{i_0}{C\eta}\left(e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi} - e^{-(\alpha zF/RT)\Delta\varphi}\right). \tag{11}$$

Для случая выключения анодно поляризующего тока получим

$$\frac{d\Delta\varphi}{d\tau} = -\frac{i_0}{C\eta}\left(e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi} - e^{-(\alpha zF/RT)\Delta\varphi}\right). \tag{12}$$

Сопоставление уравнений (11) и (12) с уравнениями (3) и (4) показывает, что если в этом случае производить обработку осциллограмм по описанному выше методу, не считаясь с наличием побочного процесса, то вычисленное значение i_0 будет больше истинного в $1/\eta$ раз. Если, следовательно, $\eta \geqslant 0{,}8$, то ошибка в определении i_0 не превышает погрешности эксперимента. Для α и β при этом будут получены правильные значения. Таким образом, мы приходим к выводу, что если доля побочного процесса мала, то при обработке осциллограммы с ним можно совершенно не считаться.

Иначе обстоит дело, если доля побочного процесса велика. Дело не только в том, что ошибка в определении i_0 становится значительной, но и в том, что величина η будет меняться с потенциалом, и прямолинейная зависимость, выражаемая уравнением (6), неизбежно нарушится.

Необходимо отметить, что при катодной поляризации электрода протекание на нем побочного процесса может в некоторых случаях существенно изменять величину потенциала нулевого заряда электрода. Это явление может наблюдаться, например, в случае разряда ионов водорода на металлах, способных поглощать водород, или в случае разряда ионов другого металла, если он образует твердый раствор с материалом электрода. В этих случаях ход осциллографических кривых может измениться, и обработка их по описанному выше методу окажется невозможной. Поэтому в подобных случаях предпочтительнее пользоваться кривыми анодной поляризации; тогда, при условии работы с чистыми металлами, смещения потенциала нулевого заряда можно не опасаться, и описанный метод обработки осциллограмм вполне применим.

О влиянии концентрационных изменений в приэлектродном слое на ход осциллографических кривых. Как правило, при работе с концентрированными растворами при не слишком больших плотностях поляризующего тока изменения концентрации в приэлектродном слое незначительны и с ними можно не считаться. Однако при переходе к более разбавленным растворам или более высоким плотностям тока эти изменения могут стать заметными. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть этот вопрос более подробно.

Изменение активности ионов в приэлектродном слое будет сказываться, во-первых, на величине тока обмена и, во-вторых, на равновесном потенциале металла, от которого ведется отсчет $\Delta\varphi$. Уравнение для скорости электродной реакции в этом случае можно записать следующим образом:

$$i = \pm i_0'\left(e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi'} - e^{-(\alpha zF/RT)\Delta\varphi'}\right). \tag{13}$$

Здесь i'_0 и $\Delta\varphi'$ — ток обмена и сдвиг потенциала при изменившейся активности ионов в приэлектродном слое a'. (Обозначения i_0 и $\Delta\varphi$ мы сохраняем для тех же величин при исходной активности a.) Знак плюс относится к анодной поляризации, знак минус — к катодной.

Согласно [9], изменение тока обмена выражается уравнением:

$$i_0' = i_0\left[\frac{a'}{a}\right]^{\beta} \tag{14}$$

Равновесный потенциал электрода изменится при этом на следующую величину:

$$\varphi_p' - \varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{zF}\ln a' - \varphi_0 - \frac{RT}{zF}\ln a = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a'}{a} \tag{15}$$

(φ_p' — равновесный потенциал при активности a', φ_p — при активности a).

Сдвиг потенциала вследствие этого изменится на величину:

$$\Delta\varphi' - \Delta\varphi = \varphi - \varphi_p' - (\varphi - \varphi_p) = \varphi_p - \varphi_p' = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{a'}{a}. \tag{16}$$

Если теперь подставить значения i_0' и $\Delta\varphi'$ из (14) и (16) в (13), то получаются существенно различные результаты для случаев катодной и анодной поляризации, а именно:

для катодной поляризации

$$i = i_0\frac{a'}{a}\left[e^{-(\alpha zF/RT)\Delta\varphi} - e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi}\left(\frac{a}{a'}\right)\right] \tag{17}$$

и для анодной поляризации

$$i = i_0\left(e^{(\beta zF/RT)\Delta\varphi} - e^{-(\alpha zF/RT)\Delta\varphi}\frac{a'}{a}\right). \tag{18}$$

Уравнения (17) и (18) позволяют сделать некоторые заключения. В случае катодной поляризации изменение тока утечки пропорционально изменению активности в приэлектродном слое*, и, таким образом, изложенная выше методика обработки осциллограмм в этом случае не применима. В случае анодной поляризации изменение активности в приэлектродном слое влияет лишь на катодный член уравнения (18), вследствие чего при достаточно больших поляризациях это изменение можно совершенно не учитывать. Если, однако, поляризации невелики ($\Delta\varphi < 40$ mV), то концентрационные изменения в приэлектродном слое могут сильно затруднить обработку осциллограмм. В самом деле, основное уравнение (6) в случае, если активность a' в приэлектродном слое отличается от активности a в растворе, приобретает следующий вид:

$$\ln\left|\frac{d\Delta\varphi}{d\tau}\right| - \ln\left|1 - e^{-(zF/RT)\Delta\varphi}\frac{a'}{a}\right| = \frac{\beta zF}{RT}\Delta\varphi + \ln\frac{i_0}{C}. \tag{19}$$

Если $a' = a$, то уравнение (19) превращается в уравнение (6). Практически для обработки анодных осциллограмм выключения малых поляризаций по уравнению (6) достаточно, чтобы отношение a'/a было не слишком велико. Как известно,

$$\frac{a'}{a} = 1 + \frac{I}{I_{\text{пред}}}, \tag{20}$$

где $I_{\text{пред}}$ — предельная плотность тока для соответствующего катодного процесса. Если, следовательно, $I \leqslant 0{,}2\, I_{\text{пред}}$, то погрешность, вызываемая применением уравнения (6) вместо уравнения (19), будет лежать в пределах ошибок опыта. Предельная плотность тока для двухвалентных ионов в 1 N растворе имеет порядок 50 mA/*см*² [10]; следовательно, плотность поляризующего тока не должна превышать 10 mA/*см*². При уменьшении концентрации раствора пропорционально уменьшается и максимально допустимая плотность поляризующего тока.

Выводы

1. Предложен метод обработки осциллографических кривых включения и выключения тока, применимый при любых значениях поляризации и позволяющий определить величину тока обмена i_0 и коэффициенты α и β.

---

* Множитель $(a/a')^{\beta-\alpha}$ в анодном члене уравнения (17) мало меняет дело, так как сам анодный член мал по сравнению с катодным.

2. Рассмотрен вопрос о влиянии протекания на электроде побочного электрохимического процесса на форму осциллографических кривых. Показано, что если доля побочного процесса не превышает 20%, форма кривых включения и выключения тока практически не меняется.

3. Рассмотрен вопрос о влиянии концентрационных изменений в приэлектродном слое на форму осциллографических кривых. Показано, что концентрационные изменения почти не оказывают влияния на ход осциллографических кривых в случае анодной поляризации, но существенно искажают его в случае катодной поляризации.

Институт никелевой, кобальтовой
и оловянной промышленности
Гипроникель

Поступила
19.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, Ж. физ. химии, 13, 605, 1939.
2. В. А. Ройтер, Е. С. Полуян и В. А. Юза, Ж. физ. химии, 13, 805, 1939.
3. В. А. Юза и Л. Д. Копыл, Ж. физ. химии, 14, 1074, 1940.
4. W. Vielstich u. H. Gerischer, Z. phys. Chem., N. F., 4, 10, 1955.
5. H. Gerischer, Z. phys. Chem., 201, 55, 1952.
6. В. И. Кравцов, Ж. физ. химии, 3, 2627, 1957
7. Я. В. Дурдин и В. И. Кравцов, Вестн. ЛГУ, сер. физ. хим., № 22, вып. 4, 131, 1967
8. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Методы исследования процессов электроосаждения металлов, Изд-во АН СССР, М., 1955.
9. В. Л. Хейфец и Н. Е. Полякова, Ж. прикл. химии, 22, 801, 1949.
10. О. Есин и А. Левин, Ж. общ. химии, 6, 1539, 1936.

OSCILLOGRAPHIC STUDY OF THE KINETICS OF ELECTRODE PROCESSES. I

V. L. Kheifets and *A. B. Sheinin* *(Leningrad)*

Summary

A method has been developed for treating oscillographic curves of the shutting on and off of current, applicable for any polarization values and allowing determination of the exchange current i_0 and the coefficients α and β.

The effect of an electrochemical side process on the shape of the oscillographic curve has been examined. If the side process participates to the extent of less than 20% the shape of the shutting on and off curves has been found to remain practically unchanged.

The effect of concentration changes in the pre-electrode layer on the shape of the oscillographic curves has been investigated. It has been shown that concentration changes exert almost no influence on the curves in the case of anodic polarization but there is considerable distort in the case of cathodic polarization.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

?. XXXIII 1959 № 9

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ И АММИАКАТОВ КАДМИЯ. IV

П. Г. Маслов

Знание свойств кадмия и кадмиевых соединений представляет само- тоятельный интерес в различных областях техники. В настоящей статье олучены общие приближенные формулы для определения теплот обра- ования $-\Delta H_f^0$ и некоторых других термодинамических характеристик ложных кристаллогидратов и аммиакатов кадмия при 25° С. При этом основу были положены методы [1. 3—6]. Существенно подчеркнуть еобычную простоту методов, во многих случаях сочетающуюся точностью, близкой к точности методов статистической термодинамики 1—4].

Полученные формулы представлены в табл. 1.

Таблица 1

бщие приближенные формулы для определения величин термодинамических свойств кристаллогидратов солей кадмия при 25° С

Формула	$-\Delta H^\circ_f$	$-\Delta F^\circ_f$	$\lg K_f$	S°, э. е. д.
	ккал/моль			
$CdCl_2 \cdot nH_2O$	$92,47+71n$	$83,24+56,89n$	$61,011+41,702n$	$30,94+9,866n$
$CdBr_2 \cdot nH_2O$	$72,3+71n$	$70,08+56,89n$	$51,358+41,702n$	$35,24+9,866n$
$CdJ_2 \cdot nH_2O$	$48+71n$	$48+56,89n$	$35,183+41,702n$	$40,2+9,866n$
$CdF_2 \cdot nH_2O$	$164,9+71n$	$154,8+56,89n$	$113,47+41,702n$	$27+9,866n$
$CdFCl \cdot nH_2O$	$128,7+71n$	$119,02+56,89n$	$87,240+41,702n$	$29,0+9,866n$
$CdFBr \cdot nH_2O$	$118,6+71n$	$112,44+56,89n$	$82,414+41,702n$	$31,1+9,866n$
$CdFJ \cdot nH_2O$	$106,4+71n$	$101,40+56,89n$	$74,326+41,702n$	$33,6+9,866n$
$CdClBr \cdot nH_2O$	$82,4+71n$	$76,66+56,89n$	$56,184+41,702n$	$33,1+9,866n$
$CdClJ \cdot nH_2O$	$70,2+71n$	$65,62+56,89n$	$48,097+41,702n$	$35,6+9,866n$
$CdBrJ \cdot nH_2O$	$60,2+71n$	$59,04+56,89n$	$43,270+41,702n$	$37,7+9,866n$
$CdSO_4 \cdot nH_2O$	$222,46+71n$	$197,93+56,89n$	$145,07+41,702n$	$31,6+9,866n$
$CaCO_3 \cdot nH_2O$	$178,7+71n$	$160,2+56,89n$	$117,42+41,702n$	$25,2+9,866n$
$CdSb_2 \cdot nH_2O$	$-7,83+71n$	$-1,59+56,89n$	$-1,165+41,702n$	$78,8+9,866n$

Формула	$-\Delta H^\circ_f$, ккал/моль	Формула	$-\Delta H^\circ_f$, ккал/моль
$CdF_2 \cdot m \cdot CdO \cdot nH_2O$	$164,7+72,3m+71n$	$CdFJ \cdot mCdO \cdot nH_2O$	$100+72,3m+71n$
$CdCl_2 \cdot mCdO \cdot nH_2O$	$93+72,3m+71n$	$CdClBr \cdot mCdO \cdot nH_2O$	$82,7+72,3m+71n$
$CdBr_2 \cdot mCdO \cdot nH_2O$	$72,3+72,3m+71n$	$CdClJ \cdot mCdO \cdot nH_2O$	$64,2+72,3m+71n$
$CdJ_2 \cdot mCdO \cdot nH_2O$	$35,4+72,3m+71n$	$CdBrJ \cdot mCdO \cdot nH_2O$	$53,8+72,3m+71n$
$CdFCl \cdot mCdO \cdot nH_2O$	$128,95+72,3m+71n$	$tCdF_2 \cdot mHCl \cdot nH_2O$	$164,7t+33m+71n$
$CdFBr \cdot mCdO \cdot nH_2O$	$118,6+72,3m+71n$	$tCdCl_2 \cdot mHCl \cdot nH_2O$	$93t+33m+71n$
$Cd_3N_2 \cdot nH_2O$	$38,6+71n$	$Cd(NH_2)_2 \cdot nH_2O$	$14,7+71n$
$Cd(N_3)_2 \cdot nH_2O$	$107,6+71n$	$Cd(CN)_2 \cdot nH_2O$	$-39+71n$
$tCdB_2 \cdot mHCl \cdot nH_2O$	$72,3t+33m+71n$	$tCdFJ \cdot mHCl \cdot nH_2O$	$106,45t+33m+71n$
$tCdJ_2 \cdot mHCl \cdot nH_2O$	$48t+33m+71n$	$tCdClBr \cdot mHCl \cdot nH_2O$	$82,66t+33m+71n$
$tCdFCl \cdot mHCl \cdot nH_2O$	$128,8t+33m+71n$	$tCdClJ \cdot mHCl \cdot nH_2O$	$70,5t+33m+71n$
$tCdFBr \cdot mHCl \cdot nH_2O$	$118,61t+33m+71n$	$tCdBrJ \cdot mHCl \cdot nH_2O$	$60,16t+33m+71n$

Таблица 1 *(продолжение)*

Формула	$-\Delta H^\circ_f$, *ккал/моль*	Формула	$-\Delta H^\circ_f$, *ккал/моль*
$CdCl_2 \cdot mNH_4Cl \cdot nH_2O$	$96,6+74,6m+71n$	$CdCl_2 \cdot mNH_3$	$120,3+19m$
$CdBr_2 \cdot mNH_4Br \cdot nH_2O$	$72,3+69,3m+71n$	$ClBr_2 \cdot mNH_3$	$101,9+19m$
$CdJ_2 \cdot mNH_4J \cdot nH_2O$	$48+50,4m+71n$	$CdJ_2 \cdot mNH_3$	$75,4+19m$
$Cd(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	$110+71n$	$Cd_3N_2 \cdot nH_2O$	$38,6+71m$
$Cd(NH_2) \cdot nH_2O$	$14,7+71n$	$CdClJ \cdot mNH_3 \cdot nH_2O$	$97,85+19m+71n$
$CdClJ \cdot mNH_3 \cdot nH_2O$	$97,8+19m+71n$	$CdClBr \cdot mNH_3 \cdot nH_2O$	$111,1+19m+71n$
		$CdBrJ \cdot mNH_3 \cdot nH_2O$	$88,62+19m+71n$

Заметим, что расчетные формулы для смешанных галогенидов кристаллогидратов и аммиакатов кадмия найдены недавно методом [5, 6]. Тем же методом вычислены термодинамические свойства смешанных галогенидов кадмия [табл. 2].

Таблица 2

Термодинамические свойства кристаллов некоторых кадмиевых соединений при 25° С

Соединение	$-\Delta H^\circ_f$	$-\Delta Z^\circ_f$	$\lg K_f$	S°, э. е. д.	Соединение	$-\Delta H^\circ_f$, *ккал/моль*	
	ккал/моль					Данные автора	Данные из [7]
CdF_2	164,9*	154,8*	113,47*	27	$CdCl_2 \cdot 2NH_3$	158	150,5
$CdCl_2$	93,00*	81,88*	60,017*	28,3*	$CdCl_2 \cdot 4NH_3$	196	194,0
$CdBr_2$	75,15*	70,14*	51,412*	31,9*	$CdCl_2 \cdot 6NH_3$	234	236,0
CdJ_2	48,0*	48,00*	35,183*	40,2*	$CdCl_2 \cdot 10NH_3$	310,3	310,3
$CdFCl$	129,0	118,3	86,74	27,6	$CdBr_2 \cdot 2NH_3$	140	131,1
$CdFBr$	120,0	112,5	82,44	29,4	$CdBr_2 \cdot 6NH_3$	216	218,1
$CdFJ$	106,4	101,4	74,33	33,6	$CdBr_2 \cdot 12NH_3$	329,9	329,1
$CdClBr$	84,1	76,0	55,71	30,1	$CdJ_2 \cdot 2NH_3$	113	98,5
$CdClJ$	70,5	64,9	47,60	34,2	$CdJ_2 \cdot 6NH_3$	189,4	189,4
$CdBrJ$	61,6	59,1	43,30	36,0	$CdBr_2 \cdot CdO \cdot H_2O$	215,65	216,1
$CdCl_2 \cdot H_2O$	(164,1)	(140,13)	(102,713)	(40,8)			
	163,5	140,13	102,713	40,8			
$CdCl_2 \cdot 2H_2O$	234,5	197,0	144,45	50,7			
$CdCl_2 \cdot 2^1/_2H_2O$	(269,97)*	(225,47)*	(165,266)*	(55,6)*			
	269,97	225,47	165,266	55,6			
$CdSO_4$	(221,36)	(195,99)	(143,657)	(32,8)			
	222,46	197,93	145,07	31,6			
$CdSO_4 \cdot H_2O$	(294,37)	(254,84)	(186,794)	(41,1)			
	293,5	254,82	186,472	41,5			
$CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	(411,82)	(349,63)	(256,274)	(57,9)			
	411,82	349,63	256,274	57,9			

В табл. 2 приведены также термодинамические свойства для ряда соединений, вычисленные по формулам табл. 1. Для сравнения там же выписаны данные из [7] (они заключены в круглые скобки).

Если не оговаривается особо, величины термодинамических свойств, заимствованные из [7] и принятые за исходные, отмечены одной звездочкой справа вверху от числа.

В тех случаях, когда в справочнике [7] указана кристаллическая модификация соединения, в таблицах ниже тоже отмечено, для какой модификации сделаны вычисления; если в [7] не было указано, к какой из модификаций относятся данные, мы тоже были лишены возможности сказать что-либо о ней.

Как видно из табл. 2, наши результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными из [7].

Можно полагать, что точность предложенных формул — порядка 0,5—1% в отдельных случаях 1—9%.

Выводы

1. Получены общие приближенные формулы для вычисления теплот азования и частично свободных энергий— $\Delta Z^0{}_f$, логарифмов констант ического равновесия $\lg K_f$, энтропии S° и теплоемкостей $C_p{}^\circ$ для огенидов, кристаллогидратов и аммиакатов кадмия в твердой фазе при С.
2. Вычислены термодинамические функции для ряда смешанных галоидов кадмия.
3. Для некоторых соединений произведено сравнение с данными из ; точность расчетных формул примерно 0,5—1%, в отдельных случаях 9%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, ГИТТЛ, М., 1956.
А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, Л., 1949.
П. Г. Маслов, Диссертация, МГПИ им. Ленина, М., 1953.
П. Г. Маслов, Успехи химии, 25, 1069, 1956.
Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов, Оптика и спектроскопия, 3, 38, 1957.
П. Г. Маслов, Ю. П. Маслов, Ж. физ. химии, 32, 1715, 1958.
F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine and J. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties Nat. Bur. Standards, Circular No. 500, Washington, 1952.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HALOGEN SUBSTITUTED CADMIUM HYDRATES AND AMMINES. IV

P. G. Maslov (Leningrad)

Summary

Approximate general formulas have been obtained by the method of the author and Maslov and of the author alone for determining the heats of formation—ΔH_f^0 and paɪly of the free energies — ΔF_f^0, the logarithms of the chemical equilibrium constants K_f, the entropy S° and the molar heat capacities C_p° for a large number of crystal hydraand ammines of cadmium in the solid state at 25° C. In particular, the above thermomical characteristics have been found for a number of mixed halogen derivatives of mium, as well as for numerous hydrates of mixed cadmium halides. In the report siderable data are presented that may be of use in problems concerning the technology cadmium production, etc.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Н. П. Крушинская и М. А. Проскурнин

Исследованию окисления бензола и его монозамещенных производ ных в водных растворах под действием ядерных излучений посвящен большое число работ. Интерес к этой проблеме связан с возможностью уста новления общих закономерностей взаимодействия продуктов радиолиз воды с ароматическими соединениями. В настоящее время можно считат довольно хорошо изученным лишь механизм окисления бензола в фено [1—6]. Однако радиолиз водных растворов производных бензола исслед ван в недостаточной степени. Тем не менее, анализ процессов их окисле ния дает возможность получить ряд сведений о влиянии заместителей бензольном кольце на процесс радиолитического окисления в целом а также о характере взаимодействия этих веществ с радикалами-окислите лями $OH^{\cdot}$, $HO_2^{\cdot}$, возникающими при радиолизе воды. Вейсс и его сотру ники провели ряд исследований по выяснению влияния замещающи групп типа NO_2, COOH, Cl и OH на радиационно-химическое поведени производных бензола [7—11]. Было показано, что возможны два пут радиолитического гидроксилирования указанных соединений:

1) Замещение атома H радикалом OH в одном из положений в кольц

$$C_6H_5X + OH^{\cdot} \rightarrow о\text{-}C_6H_4XOH,\ м\text{-}C_6H_4XOH,\ п\text{-}C_6H_4XOH.$$

2) Разрыв связи C—X с образованием соответствующей кислоты (HOC HNO_3 и т. д.):

$$C_6H_5X + OH^{\cdot} \rightarrow C_6H_5^{\cdot} + HOX.$$

Констатируя образование фенола и его производных, Вейсс и его с трудники не показали, однако, каков удельный вес каждого из рассмотре ных выше направлений реакции в общем процессе образования фен лов.

Настоящее исследование посвящено малоизученному процессу радис лиза водных растворов хлорбензола. При окислении хлорбензола продук тами радиолиза воды наряду с фенолом и дифенилом, образование которы характерно и для окисления бензола в аналогичных условиях, возникаю новые продукты, а именно: хлорфенол (орто-, пара- и мета-изомеры) соляная кислота [10]. В связи с образованием такого большого числа пр дуктов реакции возникает трудность в идентификации их, с чем, вероя но, и связано расхождение в данных по выходам у различных автор [10, 12, 13].

Образование соляной кислоты при действии рентгеновских лучей водные растворы хлорбензола привело авторов [12] к предположению возможности инициирования процесса гидролиза под действием излуч ний.

Целью данной работы является прежде всего количественное опр деление выходов образующихся продуктов, что позволит сделать вывод о возможных путях гидроксилирования хлорбензола. При этом опред ленный интерес представляет исследование процесса гидролиза хлорбе зола под действием излучений. Кроме того, выяснение роли молекуля ного кислорода в указанных процессах может дать ряд полезных сведен

влиянии его на течение радиационно-химического процесса окисления веществ в водных растворах, тем более что ранее опубликованные работы были направлены, главным образом, лишь на выяснение первичных продуктов реакции, поэтому исследование в них проводилось при малых дозах облучения и при незначительном содержании кислорода в растворе, обусловленном его естественной растворимостью в воде. Влияние кислорода на процесс радиолиза хлорбензола не изучалось. Тем не менее известно, что присутствие кислорода, как правило, увеличивает выход продуктов окисления.

В настоящее время в радиационной химии принято считать, что роль молекулярного кислорода в процессе окисления сводится, во-первых, к образованию радикалов $HO_2^{\cdot}$ по реакции:

$$H + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot},$$

благодаря которой рекомбинация радикалов

$$H^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O$$

$$R^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow RH$$

не имеет места; во-вторых, к участию радикалов $HO_2^{\cdot}$ в процессе окисления. Не исключена, кроме того, возможность образования перекисного радикала

$$R^{\cdot} + O_2 - ROO^{\cdot},$$

который в последующих реакциях образует конечный продукт окисления.

Исходя из изложенного, нам представляется необходимым изучить радиолиз хлорбензола в наиболее характерных предельных случаях:

а) при полном отсутствии кислорода во время облучения;

б) в избытке его, при непрерывном пропускании.

Экспериментальная часть

Методика. В качестве источника γ-излучения использовался Co^{60} активностью 600 *г-экв* радия для вакуумных опытов и 100 *г-экв* для кислородных *. Мощности доз, определенные по ферросульфатному методу, были соответственно 3,2 и 1,0·10^{15} eV/*см*^{3}*сек*. Выход окисления реакции $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ принимался равным 15,6 ионов/100 eV [14]. Облучению подвергались смесь, состоящая из 2 *мл* хлорбензола и 8 *мл* воды. Конструкция ампул для облучения в вакууме предусматривала возможность отбора образующегося газа для анализа. Ампула для облучения в кислородной атмосфере была снабжена приспособлением для непрерывного пропускания кислорода во время опыта.

В облученной смеси определялись фенолы (суммарно) при помощи ультрафиолетовых спектров поглощения. При исследовании гидролиза процентное содержание фенола в смеси определялось путем расчета спектра содового раствора фенолов по трем компонентам, учитывая то, что спектры орто- и мета-хлорфенолов практически одинаковы.

На содержание фенолов анализировались отдельно органический и водный слои. Хлорбензольная фаза непосредственно обрабатывалась концентрированным раствором соды. Водная фаза представляла собой в случае облучения в вакууме суспензию образующегося твердого вещества, поэтому перед определением фенолов она предварительно центрифугировалась до полного осаждения этого вещества. Свободная от осадка водная фаза обрабатывалась хлорбензолом с целью извлечения фенолов, которые затем переводились в раствор соды. Отделенный осадок промывался раствором соды, дистиллированной водой, сушился и подвергался анализу.

В газовой фазе определялось содержание кислорода и водорода сжиганием смеси в избытке водорода или кислорода при помощи искрового разряда [15].

Приемы обработки облученной смеси в кислородных опытах были такими же, как и в вакуумных. Кроме фенолов определялись перекиси йодометрически и полярографически. Концентрация ионов хлора была определена по нефелометрическому методу [16].

Обсуждение результатов

При радиолитическом окислении хлорбензола помимо фенола и изомеров хлорфенола образуется ряд других продуктов (газообразные продукты, соединения нефенольного типа, перекиси, соляная кислота).

* При облучении образцов в вакууме выходы образующихся веществ были малы, поэтому для получения их в достаточных количествах необходимо было использовать дозы энергии на порядок выше, чем в случае облучения в присутствии кислорода.

Анализ газа в вакуумных опытах показал, что он в основном состоит из кислорода; водород если и присутствует, то в количествах, не превышающих 6% от объема смеси. На рис. 1 приведена зависимость количества образующегося кислорода от дозы поглощенной энергии. Как видно, эта зависимость линейна, выход кислорода составляет 0,3 молекул/100 eV.

На том же рисунке (прямая *2*) представлена зависимость концентрации фенолов от дозы облучения. Выход их составляет 1,6—1,9 молекул/100 eV.

Как уже указывалось, при облучении водного раствора хлорбензола в вакуумных условиях образуется соединение, дающее суспензию в водной части смеси, которую можно отделить путем длительного центрифугирования. Осадок плохо растворим в воде и хлорбензоле, но хорошо растворим в спирте, имеет слабую положительную реакцию с диазотатом пара-

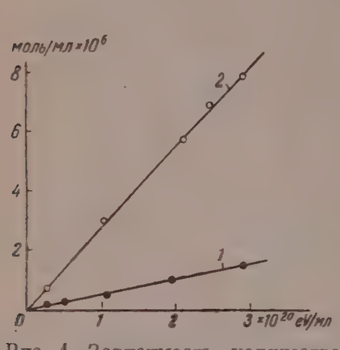


Рис. 1. Зависимость количества: *1* — кислорода и *2* — фенолов от дозы при облучении в вакуумных условиях

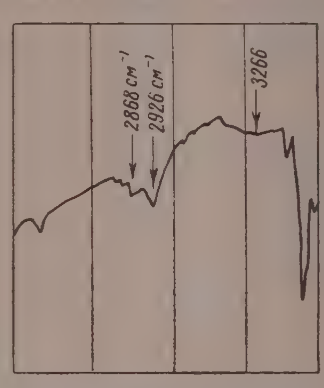


Рис. 2. Инфракрасный спектр осадка, полученного в вакуумных условиях

нитроанилина и, очевидно, представляет собой смесь соединений фенольного и нефенольного типа, соотношение которых зависит от дозы облучения. Так, при дозах порядка $2{,}6 \cdot 10^{19}$ eV/*см*^{3} образуется лишь нефенольное соединение, при дозах же, в 10 раз больших, накапливается соединение фенольного типа. Поэтому для анализа брался осадок при одной и той же дозе облучения порядка $1{,}5 \cdot 10^{20}$ eV/*см*^{3}.

Спектр поглощения спиртового раствора осадка в видимой и ультрафиолетовой области вплоть до 2300 Å не имеет максимума поглощения, как видно из рис. 3 (см. ниже).

При определении элементарного состава осадка было обнаружено повышенное содержание водорода: C — 68,5%; H — 6,2%; Cl — 25,2%, что соответствует формуле $C_{12}H_{13}Cl_{1\cdot5}$. Можно предположить, что в состав осадка входит гидрированное производное дифенила. Это предположение подтверждает анализ осадка по инфракрасным спектрам поглощения* (рис. 2). Имеющиеся в спектре частоты 2863 и 2926 *см*$^{-1}$ соответствуют алифатической связи C—H [17]. Отсутствие водорода в газовой фазе также подтверждает тот факт, что в данном случае идет процесс присоединения атомов водорода с образованием гидрированного производного дифенила. Наличие в спектре частоты 3266 *см*$^{-1}$ ** подтверждает наше предположение о существовании в смеси в качестве примеси фенольного производного дифенила.

Присутствие кислорода значительно усложняет процесс окисления хлорбензола, так как к реакциям с радикалами OH присоединяются, как уже указывалось, реакции молекулярного кислорода. При этом об-

* Мы благодарны Д. Н. Шигорину за произведенный анализ.

** Широкая полоса, характерная для колебания OH-группы [17].

ученная смесь не содержит суспензии, характерной для вакуумных услоий, однако гидрированное производное дифенила, найденное при облу›нии в вакууме, присутствует в небольших количествах в растворенном)стоянии. Очевидно, относительная концентрация его убывает с ростом онцентрации кислорода в растворе за счет преимущественного образоания фенолов. На рис. 3 привеены спектры поглощения соедиений, выделенных из проб, облуенных в вакууме (сплошные лиии) и в атмосфере кислорода іунктирные линии). Пробы были олучены при дозе $3 \cdot 10^{19}$ eV/*см*^{3} анализировались одинаковым бразом.

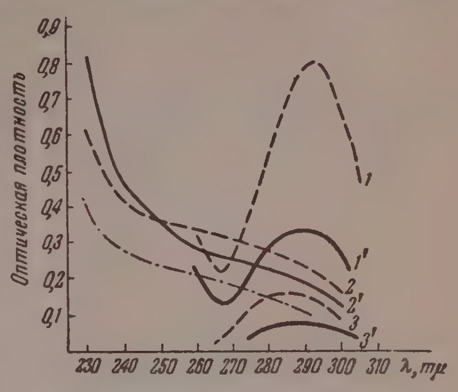


Рис. 3. Спектры поглощения соединений, выделенных из проб, облученных в вакууме (*1'*, *2'*, *3'*) и в присутствии кислорода (*1*, *2*, *3*): *1* и *1'* — фенолы в 1 *N* растворе соды; *2* и *2'*—водный раствор продукта конденсации нефенольного типа; *3* и *3'* —водный раствор продукта конденсации фенольного типа

В то же время выход фенолов овышается по сравнению с вакуумными условиями и достигает ,0—5,7 молекул/100 eV.

Анализ перекисей показал ишь образование перекиси водоода с выходом 2,7—1,6 молеул/100 eV, падающим с ростом озы облучения.

При измерении зависимости онцентрации ионов Cl^- от дозы блучения было обнаружено, что та зависимость линейна, выход l^- незначителен и не превышает ,3—0,4 *экв*/100 eV. Наши результаты расходятся с данными работы [10], о хорошо согласуются с данными работы [12]. На рис. 4 приведены корости накопления фенолов, H_2O_2 и Cl^- в зависимости от дозы облучения.

Исследование зависимости выхода фенолов от pH раствора показало, то в пределах pH = 0,1—10 выход фенолов почти не зависит от pH. При

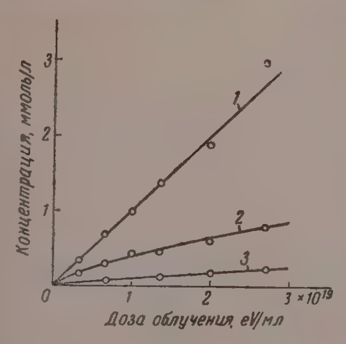


Рис. 4. Зависимость количества: *1* — фенолов; *2* — H_2O_2 и *3* — Cl^- при облучении в присутствии O_2

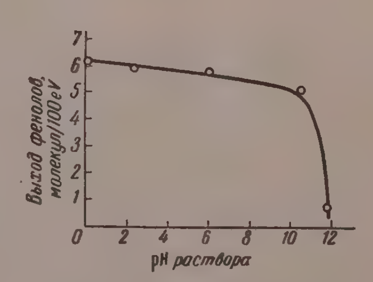


Рис. 5. Зависимость выхода фенолов от pH облучаемого раствора

альнейшем же увеличении концентрации щелочи (pH = 10—12) наблюается резкое снижение выхода фенолов до 0,8 молекул/100 eV (рис. 5).

Приведенные результаты указывают на то, что в наших условиях механизм реакции окисления хлорбензола более сложен, чем это предполагалось ранее. Отсутствие водорода в газовой фазе и в то же время повышенное

содержание водорода в составе образующегося в вакууме твердого вещества и наличие в нем алифатической связи С—Н — все это говорит о том, что в данном случае имеет место процесс гидрирования бензольного кольца. Исходя из вышеуказанного, процесс образования хлорфенола можно представить себе следующим образом. В первой стадии процесса вслед за образованием радикалов Н и ОН по реакции:

$$H_2O \rightarrow H + OH \quad (1)$$

происходит присоединение их к молекуле хлорбензола с образованием хлорциклогексадиэнильных радикалов:

$$C_6H_5Cl + OH^{\cdot} \rightarrow \text{(цикл с Cl; H, OH, H)}, \quad (2)$$

$$C_6H_5Cl + H \rightarrow \text{(цикл с Cl; H, H, H)} \quad (3)$$

Дальнейшие реакции этих радикалов приводят к образованию изомеров хлорфенола и продуктов конденсации:

$$ClC_6H_5OH + ClC_6H_5OH \rightarrow ClC_6H_4OH + C_6H_5Cl + H_2O; \quad (4)$$

$$C_6H_6Cl + C_6H_6Cl \rightarrow CClC_6H_6C_6H_6Cl; \quad (5)$$

$$ClC_6H_5OH + C_6H_6Cl \rightarrow ClC_6H_5OHC_6H_6Cl. \quad (6)$$

На возможность гидрирования бензольного кольца было указано рядом авторов [5, 18], и оно действительно наблюдалось в газовой фазе в фотохимических реакциях, но до последнего времени не было прямых доказательств этого процесса в радиационно-химических реакциях. Однако данные, полученные Е. В. Барелко, Л. И. Карташевой и одним из авторов этой статьи [4], показали, что гидрирование бензольного кольца имеет место при облучении водного раствора бензола в отсутствие кислорода. Фанг и Бартон [6] на основе исследования радиолиза C_6D_6 в H_2O и C_6H_6 в D_2O пришли к выводу, что в водных растворах бензола при действии излучений вероятность процесса

$$PhH + H \rightarrow Ph^{\cdot} + H_2 \quad (7)$$

очень мала по сравнению с процессом

$$PhH + H \rightarrow PhH_2 \quad (8)$$

Таким образом, наши данные подтверждают представление о том, что промежуточной стадией радиолиза некоторых производных бензола в водных растворах является образование циклогексадиэнильных радикалов, а не фенильных, как это считалось ранее.

Уменьшение количества продуктов конденсации в присутствии кислорода и одновременное почти трехкратное увеличение выхода фенолов, как могло бы показаться, возможно за счет прямого окисления хлорбензола радикалами $HO_2^{\cdot}$. Об этом предположении свидетельствует характер зависимости выхода фенолов от pH облучаемого раствора. Наши данные показывают, что в 1 *N* растворе H_2SO_4 выход окисления фенолов максимален и составляет 6,2 молекул/100 eV. При дальнейшем же увеличении pH до 12 (1 *N* раствор NaOH) выход фенолов резко падает и составляет всего лишь 0,8 молекул/100 eV, т. е. становится ниже, чем в вакуумных условиях. Наблюдаемое влияние pH согласуется со сложившимися в радиационной химии представлениями о реакционной способности радикала $HO_2^{\cdot}$. Известно, что он обладает окислительной способностью в довольно кислой среде, при уменьшении кислотности среды указанная способность его падает, очевидно, вследствие электролитической диссоциации:

$$HO_2^{\cdot} \rightleftarrows H^+ + O_2^- \quad (9)$$

іеньшей реакционной способностью радикала в диссоциированной фор- [19].

Но, с другой стороны, окислительная способность радикала $HO_2^{\cdot}$ весь- ограниченна, она проявляется лишь в отношении алифатических єдинений, ароматические же соединения окисляются им только в присут- зии ионов переменной валентности [2]. Поэтому нам кажется малове- ятным и в случае радиолиза хлорбензола прямое его окисление ради- лами $HO_2^{\cdot}$, хотя такая возможность полностью не исключена. Вопрос об астии радикалов $HO_2^{\cdot}$ в процессе окисления окончательно может быть шен при сопоставлении выходов продуктов окисления (продукты кон- нсации плюс фенолы) в вакууме и в присутствии кислорода.

Роль кислорода в нашем случае, как и в случае радиолиза бензола, ›зможно, сводится к изменению соотношения в образовании продуктов ›нденсации и фенолов путем удаления из реакционной среды атомов H › реакции:

$$H + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot}.$$

:о, в свою очередь, приводит к уменьшению количества циклогексади- :ильных радикалов по реакции (3) и, соответственно, продуктов конден- ции по реакциям (5) и (6). Кроме того, увеличивается относительная кон- ентрация радикалов OH из-за отсутствия реакции рекомбинации:

$$H + OH \rightarrow H_2O,$$

:о способствует образованию радикалов по реакции (2) и соответственно лорфенола по реакции (4).

Наблюдающееся снижение выхода фенолов при больших концентра- иях щелочи можно объяснить диссоциацией радикалов $OH^{\cdot}$ [19] подобно казанной выше диссоциации H_2O- радикалов:

$$OH \rightleftarrows H^+ + O^-. \qquad (10)$$

Как показали наши данные по определению выхода фенола, важную оль в образовании фенолов играет реакция гидролиза хлорбензола. Іолученные результаты приведены в таблице.

Соотношение выходов фенола и хлорфенола при облучении водного раствора хлорбензола в вакууме и в присутствии кислорода

Доза, eV/см³×10⁻¹⁹	Содержание фенола в смеси, %	Концентрация, моль/см³·10⁷			Выход, молекул/100 eV			Условия опыта
		Сумма	Фенол	Хлорфенол	Сумма	Фенол	Хлорфенол	
2,6	43,7	8,5	3,7	4,8	2±0,2	0,8±0,08	1,2±0,12	Ваккуумные условия
10,44	52,6	25,9	13,6	12,3	1,5±0,15	0,8±0,08	0,7±0,07	
31,5	54,2	83,6	45,3	38,3	1,6±0,16	0,9±0,09	0,7±0,07	
1,44	38,2	12,5	4,8	7,7	5,8±0,58	2,2±0,22	3,6±0,36	Присутствие кислорода
2,16	34,6	18,5	6,4	12,1	5,7±0,57	2,0±0,2	3,7±0,37	
2,88	41,3	23,4	9,7	13,7	5,0±0,5	2,0±0,2	3,0±0,30	

Как видно из таблицы, содержание фенола в смеси фенолов довольно велико и составляет в среднем 50% в вакуумных условиях и 38% в атмосфере кислорода. Рассмотрим две возможные реакции образования фенола:

1) Реакция дехлорирования, предложенная в работе [10] для объяснения образования фенола:

$$C_6H_5Cl + OH^{\cdot} \rightarrow C_6H_5^{\cdot} + HOCl, \qquad (11)$$

$$C_6H_5^{\cdot} + OH \rightarrow C_6H_5OH. \qquad (12)$$

Образующаяся при этом HOCl — сильный окислитель с двумя окисли тельными эквивалентами, поэтому можно было бы ожидать дополнител ного образования одной молекулы фенола, что в некоторой степени объя няло повышенный выход фенолов. Однако, как показали наши опыты п окислению хлорбензола хлорной известью в кислой среде, образовани фенолов не наблюдается, вследствие чего мы пришли к выводу, что HO(не способна окислять хлорбензол в наших условиях. Кроме того, образ вание фенола по этой реакции требует одновременной встречи молекул хлорбензола с двумя гидроксильными радикалами, что также маловер ятно.

2) Наиболее вероятным, с нашей точки зрения, является гидроли хлорбензола с промежуточным присоединением к нему одного из радика лов молекулы воды (в возбужденном или диссоциированном состояни

$$C_6H_5Cl + HOH \to C_6H_5(H)(Cl)(OH)^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (13$$

Образующийся радикал вступает в реакцию или с молекулой хлорбензол образуя фенол и хлорфенильный радикал, который, как известно, легк образует с гидроксильным радикалом молекулу хлорфенола:

$$C_6H_5(H)(Cl)(OH)^{\cdot} + C_6H_5Cl \to HCl + C_6H_5OH + {}^{\cdot}C_6H_4Cl; \qquad (14$$

$${}^{\cdot}C_6H_4Cl + OH^{\cdot} \to C_6H_4(OH)Cl, \qquad (15$$

или с хлорциклогексадиэнильным радикалом, образуя фенол и хлор фенол:

$$C_6H_5(H)(Cl)(OH)^{\cdot} + C_6H_5(H)(Cl)(OH)^{\cdot} \to HCl + C_6H_5OH + C_6H_4(OH)Cl \qquad (16$$

Проанализируем данные таблицы с точки зрения указанного механизм гидролиза. В вакууме фенол и хлорфенол образуются примерно с ра ными выходами; очевидно, в этих условиях образование фенолов проис ходит по реакциям (14) и (15) или (16), все водородные атомы и остав шиеся гидроксильные радикалы расходуются на реакцию рекомбинаци

$$H + OH \to H_2O,$$

а также на образование радикалов по реакциям (2) и (3) и, соответствен но, продуктов конденсации по реакциям (5) и (6). В присутствии кислоро да за счет удаления из сферы реакции атомов H при образовании радика лов $HO_2^{\cdot}$ происходит преимущественное образование фенолов по реакция (16) и (4).

Из вышеуказанного следует, что введение заместителя в бензольно кольцо вносит существенные изменения в течение процесса окисления Так, в случае хлорбензола имеет место «радиационный» гидролиз — про цесс, характерный исключительно для производных бензола, в которы вовлекаются уже не только радикалы, образующиеся из воды под дей ствием излучения, а также молекулы воды, претерпевающие изменени при воздействии излучения, что значительно увеличивает выход окисле ния.

Выводы

1. Установлено, что при радиолизе хлорбензола в водном растворе в ...куумных условиях образуются гидрированные производные дифенила ...еимущественно нефенольного типа. Это позволило рассмотреть меха...изм процесса с точки зрения присоединения атомов водорода и радикалов ...Н к молекуле хлорбензола с промежуточным образованием циклоге...садиэнильных радикалов.

2. В условиях избытка кислорода выход фенолов увеличивается при...ерно в три раза за счет уменьшения количества гидрированных произ...одных дифенила.

3. Показано, что важную роль при радиолизе играет процесс гидролиза ...лорбензола, который вносит значительный вклад в увеличение общего ...ыхода фенолов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
19.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. F. T. Farmer, G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc., 3241, 1949.
2. Е. В. Барелко, М. А. Проскурнин, Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 99.
3. M. Daniels, G. Scholes, J. Weiss, J. Chem. Soc., 832, 1951.
4. Е. В. Барелко, Л. И. Карташева, М. А. Проскурнин, Докл. АН СССР, 116, 74, 1957.
5. J. H. Baxendale, J. Magee, Disc. Faraday Soc., 14, 160, 1953.
6. P. V. Phung, M. Burton, Radiation Res., 7, 199, 1957.
7. H. Loeble, G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc., 405, 1951.
8. G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc., 3265, 1951.
9. H. Loeble, G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc., 2704, 1950.
10. G. R. A. Johnson, G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc., 3275, 1951.
11. J. Merz, W. Wetert, J. Chem. Soc., 2727, 1949.
12. Feller, W. Minder, A. Liechti, Radiol. Clin., 17, 156, 1948.
13. M. Lefort, Actions chimiques et biologiques des radiations, I serie, Masson and Co, Paris, 1955.
14. C. Hochanadel, J. Ghormley, J. Chem. Phys., 21, 880, 1953.
15. А. В. Зимин, С. В. Чурмантеев, А. Д. Верина, Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 249.
16. E. N. Luce, E. Denice, F. Akerlund, Industr. and Engng. Chem. Anal. Edit., 15, 365, 1943.
17. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, Гостехиздат, 1949, стр. 412.
18. Steacie, Atomic and free radicals reactions, 1946.
19. П. И. Долин, Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 7.

...XIDATION OF CHLOROBENZENE IN AQUEOUS SOLUTIONS BY THE ACTION OF IRRADIATION

N. P. Krushinskaya, M. A. Proskurnin (Moscow)

Summary

The radiolytic oxidation of chlorobenzene in aqueous solutions has been studied in ...acuum and on continuous passage of oxygen. Under vacuum conditions analysis of the ...aseous products showed the presence of oxygen and the complete absence of hydrogen. ...has been found that in addition to phenol and the isomers of chlorophenol non-phenolic ...ypes of compounds representing hydrogenated derivatives of diphenyl are formed. ...he presence of molecular oxygen leads to a threefold increase in the yield of phenols at ...he expense of the hydrogenated condensation products. An important part in this process ...as shown to be played by the radiation hydrolysis of chlorobenzene.

On the basis of the data obtained the mechanism of hydroxylation of chlorobenzene ...as been investigated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 9

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ СИММЕТРИЗАЦИИ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

II. УСТАНОВЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ СИММЕТРИЗАЦИИ АММИАКОМ ЭФИРОВ α-БРОММЕРКУРФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПО АММИАКУ

О. А. Реутов, И. П. Белецкая и Р. Е. Мардалейшвили

В предыдущей статье [1] были приведены экспериментальные данные, полученные при изучении реакции симметризации этилового и l-ментиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты аммиаком в среде хлороформа при 18 — 20° и концентрациях реагирующих веществ $[R_1R_2R_3CHgX]$(6,80; 6,12; 5,44; 4,76; 4,08; 3,40; 2,72; 1,70; 1,36; 0,85)$\cdot 10^{-5}$ *моль/мл* и $[NH_3]\cdot 1\cdot 10^{-3}$ *моль/мл* = const $2R_1R_2R_3CHgX \xrightarrow{NH_3} R_1R_2R_3C{-}Hg{-}CR_3R_2R_1$.

В указанных условиях и соотношениях реагирующих веществ реакция симметризации протекает количественно и имеет второй порядок по ртутноорганическому соединению.

В настоящей статье изложены результаты дальнейшего исследования этой реакции, в частности данные изучения порядка по второму компоненту реакции — аммиаку, а также влияние концентрации аммиака и различных добавок на скорость и глубину процесса симметризации.

Экспериментальная часть

Схема прибора, на котором производились измерения, приведена на рис. 1. Сосуд 1 емкостью 70 *мл* снабжен двумя бюретками с кранами и вакуумным краном 2, через который можно производить как откачку сосуда, так и подачу в него аммиака. После предварительной откачки сосуда до давления 0,1 *мм* рт. ст. в него впускается аммиак, о количестве которого можно судить по давлению, измеренному по манометру 3. Кран 2 закрывается и затем из бюретки 4 в сосуд вводится раствор ртутноорганической соли в 10 *мл* хлороформа.

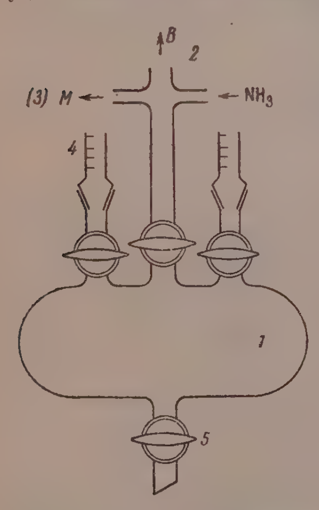


Рис. 1. Сосуд для проведения реакции при определении порядка по аммиаку. 1 — сосуд; 2 — кран; 3 — манометр; 4 — бюретка

Опыты проводились при количестве ртутноорганической соли $1{,}36\cdot 10^{-3}$ *моль* и аммиака: (3,28; 2,76; 2,12; 1,60; 1,07)$\cdot 10^{-3}$ *моль*.

Было показано, что в условиях наших опытов скорость растворения аммиака в хлороформе много больше скорости реакции симметризации. Поэтому можно считать, что наблюдаемая на опыте скорость изменения концентрации аммиака в ходе реакции обусловлена исключительно кинетикой основной реакции.

В различные моменты времени после начала опыта реакция прекращалась добавлением избыточного (относительно аммиака) количества* 0,149 N HCl. Раствор из сосуда через кран 5 количественно переносился в колбу и избыток кислоты оттитровывался по метилоранжу. Данные этих измерений приведены в табл. 1.

* Кислота такой концентрации, как показано параллельными опытами, не реагирует ни с исходными, ни с конечными ртутноорганическими соединениями.

В ряде опытов в ходе процесса мы судили по падению давления аммиа- в системе. В частности, таким путем было установлено, что, например, сыщенный раствор ртутноорганической соли ($1{,}36 \cdot 10^{-3}$ *моль* в 10 *мл* $CHCl_3$) тупает в реакцию с аммиаком, когда его количество равно или превы- ет $4{,}34 \cdot 10^{-3}$ *моль*, в соотношениях 1 : 1. Состав образующегося осадка ответствует формуле $HgX_2 \cdot 2NH_3$.

Порядок реакции по аммиаку устанавливался путем определения за- симости начальной скорости реагирования аммиака от его исходной

Таблица 1

$Q_{(NH_3)_0} \cdot 10^3$, *моль*	Время, час.					
	0,5	1	1,5	2	2,5	48
3,28	2,98	2,80	2,60	2,38		2,14
2,76	2,52	2,36	2,23			
2,12	1,97	1,87	1,74		1,60	
1,60	1,51	1,44	1,34			1,28
1,07	1,03					

Примечание. Приведены средние значения нескольких измерений, совпадающих с точностью $\pm 0{,}01 \cdot 10^{-3}$ *моль*.

онцентрации при постоянной концентрации ртутноорганического соеди- ения, равной $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ *молей*, растворенных в 10 *мл* $CHCl_3$. При этом за ачальную скорость принималось изменение количества реагирующего

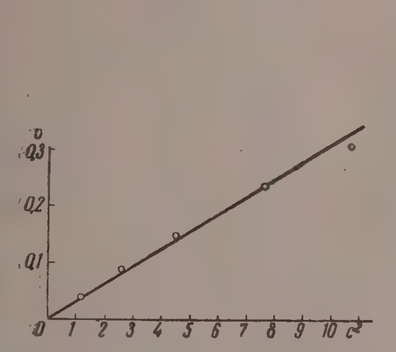


Рис. 2. Зависимость начальной скорости использования аммиака от квадрата его исходной концентрации. $v_0 = f(c^2_{NH_3})$

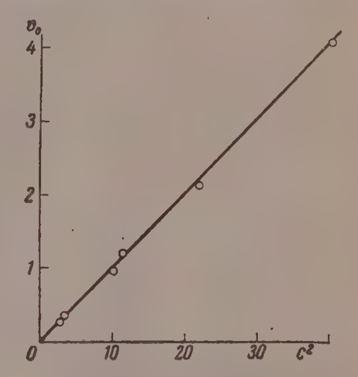


Рис. 3. Зависимость начальной скорости использования аммиака от квадрата его исходной концентрации, полученная при пересчете данных, приведенных на рис. 4

в системе аммиака за первые 0,5 часа от начала реакции. За это время в условиях наших опытов реакция проходит менее чем на 20%.

В табл. 2 приведены значения исходных количеств Q аммиака, их квад- раты Q^2 и соответствующие значения для начальных скоростей $(v_{(NH_3)_{0,5}})$

Таблица 2

$Q_{[NH_3]_0} \cdot 10^3$ *моль*	3,28	2,76	2,12	1,60	1,07
$Q^2_{[NH_3]_0} \cdot 10^6$ *моль*^{2}	10,74	7,62	4,50	2,56	1,14
$(v_{NH_3})_{0,5} \cdot 10^3$ *моль*	0,31	0,24	0,15	0,09	0,04

Рис. 2, построенный по данным табл. 2, иллюстрирует линейную зависимость скорости расхода аммиака от квадрата его исходной концентрации.

Таблица 3

$i:j$	1 : 2	2 : 3	3 : 4	4 : 5	1 : 3	1 : 4	2 : 4
$\left(\frac{Q_i}{Q_j}\right)^2$	1,41	1,69	1,75	2,25	2,40	4,18	2,98
$\frac{v_i}{v_j}$	1,29	1,60	1,67	2,24	2,06	3,33	2.67
$\lim\limits_{t\to 0}\frac{v_i}{v_j}$	1,39	1,69	1,71	—	2,20	3,84	2,82

Таблица 4

t, °C	$c_{NH_3}\cdot 10^4$ моль/мл					
	6,35	4,78	3,45	3,27	1,92	1,75
	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6
0	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0	140,0
20	40,0	110,0	122,3	138,5	125,5	139,0
30	32,0	64,0	99,9	128,0	100,0	138,0
40	28,5	47,0	76,0	98,0	85,0	136,8
50	26,2	42,0	62,0	73,0	74,7	133,8
60	24,8	36,0	52,0	60,0	68,0	128,8
70	23,3	33,7	47,2	53,8	62,9	122,0
80	22,2	32,0	43,2	48,0	58,8	113,0
90	21,3	30,9	40,8	44,5	55,8	104,6
100	20,7	29,8	38,3	42,0	53,2	95,3
110	20,0	28,8	37,3	40,0	51,5	88,0
120	19,4	28,0	36,1	38,3	50,0	81,6
130	18,9		35,1	37,2	49,0	75,9
140	18,3		34,1	36,4	47,8	70,8
150	18,0	26,1	33,7	35,5	47,0	67,0
160	17,3		33,1	34,8	46,2	63,3
170	17,1		32,5	34,2	45,5	60,3
180	16,9	24,7	31,9	33,8	45,0	57,9
210	15,9	23,5	30,8	32,8	43,0	55,8
240	15,1	22,5	30,0	31,7	42,1	49,8
270	14,6	21,6	29,3	31,1	41,2	48,8
300	14,0	20,9	28,7	30,4	40,0	44,9
330	13,5	20,3	28,2	30,0	39,1	42,9
360	13,1	19,9	27,9	29,5	38,6	41,1
390	12,8	19,4	27,3	29,0	37,9	40,0
420	12,6	19,1	27,0	28,7	37,5	39,0
450	12,2	18,8	26,6	28,3	37,1	38,2
480	12,1	18,2	26,1	28,1	36,7	37,5
510	11,9	18,0	26,0	27,9	36,1	37,0
540	11,7	17,8	25,8	27,7	35,8	36,6
570	11,5	17,5	25,6	27,2	35,3	35,7
600	11,3	17,1	25,3	27,1	35,1	35,3
630	11,1	16,9	25,1	26,9	34,9	35,0
660	11,0	16,7	24,9	26,8	34,8	34,4
690		16,3		26,7		34,2
720		16,2		26,6		34,0
1380	9,7	14,7	22,8	23,9	30,3	29,6
2640	9,3	13,7	20,9	21,5	27,2	27,3
3600	9,2	12,5	19,9	20,2	26,4	
	9,2	12,0	19,8	20,2	26,0	27,2

Методика наших измерений не позволяет точно определить скорость хода аммиака при времени, меньшем 0,5 часа от начала реакции. Необимо выяснить поэтому, в какой мере справедливо использование при еделении порядка реакции значения скорости расходования аммиака первые 0,5 часа вместо начальной скорости.

По данным, приведенным в табл. 1, путем графической экстраполяции кно определить отношение начальных скоростей $\frac{(v_i)_0}{(v_j)_0}$ как предел, оторому стремится значение при $t \to 0$. В табл. 3 приведены ученные таким путем значе- отношений $\frac{(v_i)_0}{(v_j)_0}$ и отноше- квадратов исходных концтраций аммиака для каждой ы опытов, что подтверждает аведливость сделанного выа о линейной зависимости от c_0^2.

Наряду с вышеизложенным одом для определения подка реакции по аммиаку нами та проведена серия опытов, которых измерения проводиь методом нефелометрии (1). том случае применялись концтрации ртутноорганического щества $6,8 \cdot 10^{-5}$ *моль/мл* и аммиа (6,35; 4,78; 3,45; 3,27; 1,92; 5) $\cdot 10^{-4}$ *моль/мл*. Данные измений $I = f(t)$ приведены в табл. 4.

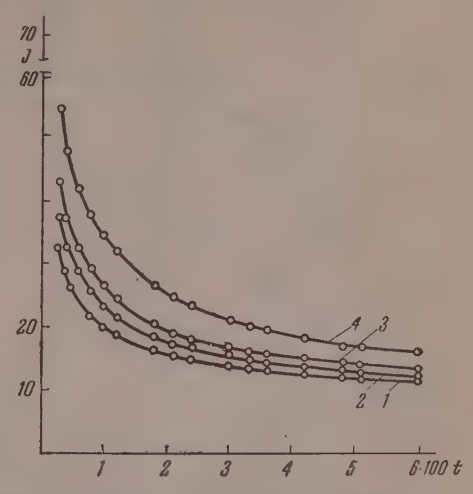


Рис. 4. Кривые $I = f(t)$ для случаев различных концентраций добавок симметричного продукта. $c_д \cdot 10^5$; 0; 0,33; 0,66; 1,34

Способом, описанным в статье [1], построены кривые $c_0 - c = \varphi(t)$, которым были найдены значения скорости реакции, экстраполирование к $t = 0$. Линейная зависимость начальной скорости реакции от квадта исходной концентрации аммиака при постоянной концентрации ртутноганического соединения приведены на рис. 3.

На основании этих данных можно сделать вывод о том, что при реаки симметризации $R_1R_2R_3CHgX$ в условиях наших опытов аммиак расдуется по второму порядку.

Выше отмечалось, что при проведении реакции при концентраи ртутноорганического соединения $6,8 \cdot 10^{-5}$ *моль/мл* и аммиака $1 \cdot 10^{-3}$ *моль/мл*, она идет количественно, однако при проведении реакции мметризации при той же концентрации ртутноорганического вещества концентрациях аммиака, меньших $1 \cdot 10^{-3}$ *моль/мл* (6,35; 4,78; 3,45; 3,27;

Таблица 5

Исходная концентрация ртутноорганического соединения	Исходные концентрации $NH_3 \cdot 10^{+4}$, *моль/мл*	Концентрация прореагировавшего вещества	Процент превращения вещества
	6,35	0,958	95,8
	4,78	0,800	80,0
	3,45	0,428	42,8
$6,8 \cdot 10^{-5}$ *моль/мл*-1	3,27	0,416	41,6
	1,92	0,270	27,0
	1,75	0,248	24,8

1,92; 1,75)$\cdot 10^{-4}$ *моль/мл* найдено, что реакция заканчивается при частичном использовании исходных веществ.

Из кривых $I = f(t)$, полученных методом нефелометрии, с помощью градуировочной кривой $c_0 - c = f(I)$ найден процент прореагировавшего исходного $R_1R_2R_3CHgX$ в зависимости от различных начальных концентраций аммиака (табл. 5)

То, что при количестве ртутноорганического соединения $1,36 \cdot 10^{-3}$ *моль* и аммиака, меньшем $4,30 \cdot 10^{-3}$ *моль*, глубина реакции определяется исходной концентрацией аммиака, было также показано и методом титрования (табл. 6).

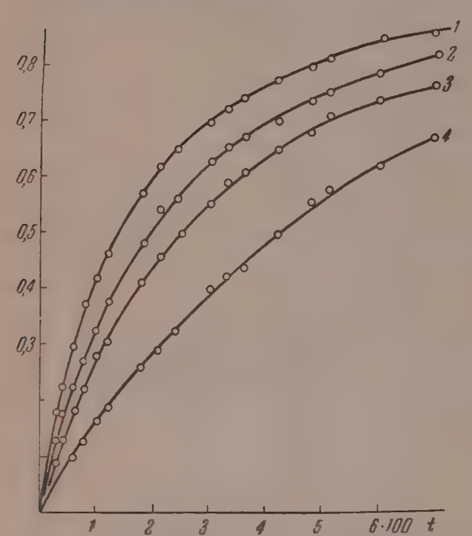


Рис. 5. Кинетические кривые $c_0 - c = \varphi(t)$ для случаев различных концентраций добавок симметричного продукта. $c_д \cdot 10^5$; 0; 0,33; 0,66; 1,32

Полученные данные служат указанием на равновесный характер процесса симметризации в данных условиях.

С целью исследования этого равновесия нами было изучено влияние добавок симметричного продукта $(R_1R_2R_3C—)_2Hg$, образующегося в ходе реакций, на скорость процесса. Реакция проводилась при концентрации ртутноорганического вещества $6,8 \cdot 10^{-5}$ *моль/мл*, аммиака $1 \cdot 10^{-3}$ *моль/мл* и концентрации добавок (0,33; 0,66; 1,32) $\cdot 10^{-3}$ *моль/мл*). Ход кривых $I = f(t)$, построенных по данным табл. 7, для случаев различных добавок приведен на рис. 4. Эти кривые указанным выше способом пересчитаны в кривые $c_0 - c = \varphi(t)$ (рис. 4, 5), из которых найдены начальные скорости реакции в зависимости от концентрации добавки симметричного продукта. Из полученных данных можно заключить, что увеличение концентрации добавки $(R_1R_2R_3C—)_2Hg$ уменьшает скорость реакции.

Начальные скорости реакций в случае различных концентраций добавок были найдены экстраполяцией величин концентраций прореагировавшего вещества, полученных в первые 20—60 сек. ко времени $t = 0$. Рис. иллюстрирует линейную зависимость начальной скорости v_0 реакции от концентрации добавки $c_д$.

Таблица 6

Количество исходного $NH_3 \cdot 10^3$ *моль*	Количество $NH_3 \cdot 10^3$ *моль* на реакцию	Количество неизрасходованного вещества$\cdot 10^3$	Процент превращения вещества
3,28	1,14	0,22	84,0
2,12	0,89	0,47	65,5

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что изученная реакция симметризации является двустадийной:

$$2R_1R_2R_3C - HgX \rightleftarrows (R_1R_2R_3C)_2Hg + HgX_2 (S_E 2), \quad ($$

$$HgX_2 + 2NH_3 \rightleftarrows (NH_3)_2 \cdot HgX_2. \quad ($$

Таблица 7

t, °C	$c_д \cdot 10^5$: 0	0,33	0,66	1,32
	I_0	I_1	I_2	I_3
0	140	140	140	140
30	33,0	37,8	43,4	55,0
40	29,0	33,2	37,8	48,2
60	24,6	29,0	32,8	42,0
80	22,0	25,8	29,4	38,0
100	20,3	23,6	26,6	34,8
120	18,9	21,8	24,4	32,4
180	16,5	18,5	20,4	26,6
210	15,7	17,4	19,0	25,0
240	15,0	16,8	18,0	23,6
300	13,9	15,4	17,0	21,0
330	13,5	14,8	16,2	20,1
360	13,1	14,5	15,8	19,6
420	12,5	14,0	15,0	18,0
480	12,0	13,2	14,2	16,8
510	11,9	12,8	13,8	16,4
600	11,2	12,2	13,2	15,2
700	11,0	11,6	12,6	14,5
		6,8·10⁻⁵ *моль/мл*-1		

Роль аммиака в реакции симметризации заключается в связывании HgX_2 в плохо растворимый комплекс $HgX_2 \cdot (NH_3)_2$, что приводит к смещению равновесия (1) вправо. То, что при концентрации ртутноорганического вещества $6{,}8 \cdot 10^{-5}$ *моль/мл* и концентрации аммиака $< 1 \cdot 10^{-3}$ *моль/мл* реакция не доходит до конца, связано с наличием равновесия также и второй стадии реакции (2).

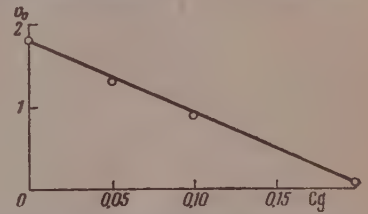


Рис. 6. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации добавки симметричного продукта $v_0 = f(c_д)$.

Стадия (1) симметризации представляет собой реакцию бимолекулярного электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома (S_E2). В работе [2] было показано, что симметризация эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты с помощью аммиака протекает с сохранением стереохимической конфигурации.

Таким образом, результаты комбинированного изучения стереохимии и кинетики симметризации ртутноорганических солей позволяют нам, в противоположность теоретическому предсказыванию [3], констатировать реакцию бимолекулярного электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома (S_E2), протекающую с сохранением конфигурации.

Выводы

1. Изучена кинетика реакции симметризации α-броммеркурфенилуксусных эфиров под действием аммиака.

2. Показано, что реакция имеет второй порядок как по ртутноорганической соли, так и по аммиаку.

3. Предложен и обсужден механизм реакции.

4. Впервые констатировано протекание бимолекулярной реакции электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома с сохранением стереохимической конфигурации.

Поступила
21.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили, Ж. физ. химии (в печати).
2. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, С. С. Поддубная, Докл. АН СССР, 88, 479, 1953; Изв. АН СССР, отд, хим. н., 850, 1953.
3. E. G. Hughes, C. K. Iongold, J. Chem. Soc., 244, 1935.

SYMMETRIZATION KINETICS OF ORGANOMERCURY SALTS. II

O. A. Reutov, I. P. Beletskaya and ***R. E. Mardeishvili*** *(Moscow)*

Summary

The kinetics of symmetrization of esters of α-bromomercurophenylacetic acid under the action of ammonia have been investigated. The reaction has been shown to be of the second order both with respect to the organomercury salt and to ammonia. A mechanism of the reaction has been proposed and discussed. For the first time a bimolecular electrophilic substitution reaction has been shown to take place at a saturated carbon atom with preservation of the stereochemical configuration.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 9

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ И КАТАЛИЗАТОРА НА КИНЕТИКУ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Г. К. Боресков

Взаимодействие реакционной системы и катализатора приводит к за-
исимости состава и свойств твердых катализаторов от состава реакцион-
ой смеси [1]. В ряде случаев это вызывает весьма значительные измене-
ия каталитических свойств твердых тел. При этом каждому составу реак-
онной смеси отвечает определенный, стационарный состав катализатора
висящий от соотношения скоростей воздействия на катализатор отдель-
ых участников реакции. Если скорость этого воздействия невелика и
время проведения каталитического процесса не происходит заметного
менения состава катализатора, то удельная каталитическая активность
висит от условий предшествующей более жесткой обработки катализа-
ра. Если же стационарный состав катализатора достигается достаточ-
быстро, то его изменение в результате изменений состава реакционной
еси должно оказывать существенное влияние на кинетику каталитиче-
ой реакции. Нам кажется, что во многих случаях, именно это обстоя-
льство обусловливает сложность кинетических закономерностей ката-
тических реакций, а также противоречия между данными различных
следователей.

Воздействие реакционной системы на свойства твердых катализаторов
ставляет с новой точки зрения рассмотреть основы построения кинети-
ских уравнений контактных процессов.

Поскольку реакции гетерогенного катализа протекают через промежу-
чное поверхностное взаимодействие, их скорость должна зависеть не
лько от парциальных давлений (объемных концентраций) реагирующих
ществ, но и от поверхностных концентраций хемосорбированных час-
ц, принимающих участие в отдельных стадиях каталитического процес-
:

$$w = kf(p_i, \Theta_i). \qquad (1)$$

Поверхностные концентрации Θ_i могут при этом весьма сложным об-
зом зависеть от парциальных давлений p_i.

Хиншельвудом [2] на основе работ Лэнгмюра была построена подроб-
я схема возможных форм кинетических уравнений, основанная на пред-
ложении, что поверхностные концентрации реагирующих веществ явля-
ся равновесными по отношению к их объемным концентрациям. Это
начает, что скорость обратимого образования и разложения поверхно-
ных промежуточных соединений значительно превышает скорость их
мического превращения. Сопоставление с экспериментальными данными
казало, что это предположение оправдывается лишь в ограниченном
сле случаев. Скорость образования промежуточного поверхностного
динения может быть гораздо меньше скорости его последующего пре-
ащения, и тогда поверхностная концентрация реагирующего вещества,
случае обратимых реакций, будет равновесной по отношению к объем-
м концентрациям не исходных веществ, а конечных. В общем виде ха-
ктер зависимости поверхностных концентраций от объемных определя-

ется соотношением скоростей образования и превращения поверхностны соединений.

Для однозначного определения зависимости скорости реакции от объем ных концентраций компонентов реакционной смеси в явной форме необ ходимо дополнить уравнение (1) сложной зависимостью каждой Θ_i о всех p_i.

В дальнейшем оказалось, что и в этой обобщенной форме теория не состоянии объяснить многие экспериментальные данные, как, наприме зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ продуктов в степенях с дробными показателями. Было предложено на о новании разнообразных косвенных данных учитывать зависимость эне гии поверхностных связей от заполнения поверхности. Это направлен было развито в основном трудами советских ученых, главным образо М. И. Темкина [3] и С. З. Рогинского [4].

Неравноценность энергии связи на различных участках поверхнос катализатора приводит к различию энергий активации реакций, прот кающих на этих участках, а следовательно, и к различию констант ск рости. Уравнение (1) может быть применено в этом случае только к бе конечно малым совокупностям участков поверхности, внутри которы можно пренебречь различием свойств. Общая скорость реакции пол чается путем суммирования скоростей для всех участков:

$$w = \int^{S} k_S f(p_i, \Theta_{iS})\, dS,$$

где

$$\Theta_{iS} = \varphi_S(p_i).$$

Это расширение теории приводит к исключительному разнообразию во можных форм кинетических зависимостей, так как могут быть допуще различные закономерности изменения энергий связи и энергий активаци промежуточных превращений вдоль поверхности.

Следует подчеркнуть, что и при этом подходе катализатор по-прежне рассматривается как неизменная составная часть системы, скорее, к место протекания реакции, чем ее активный участник.

В действительности твердые катализаторы подвержены воздейств реакционной системы и свойства катализатора, вообще говоря, являю функцией ее состава. Поэтому влияние на скорость реакции концент ций компонентов реакционной смеси должно проявляться двояко: че число столкновений реагирующих частиц с учетом поверхностных к центраций, как это соответствует уравнению (1), а, кроме того, в резу тате влияния реакционной смеси на свойства катализатора, т. е. на «к станту» скорости реакции:

$$w = k(p_i)\, f(p_i, \Theta_i).$$

При этом может сказываться и неоднородность поверхности, но вес возможно, что многие зависимости, для объяснения которых привлекал неоднородность, в действительности вызываются воздействием реакци ной смеси на свойства катализатора.

Характер зависимости $k(p_i)$ от состава реакционной смеси может б весьма сложным. Он определяется стационарным составом катализато устанавливающимся в условиях осуществления реакции, и влиян состава катализатора на его каталитическую активность.

Стационарный состав катализатора лежит между равновесными со вами, отвечающими взаимодействию с отдельными компонентами реак онной смеси и определяется соотношением скоростей этого взаимоде вия [1].

Зависимость каталитической активности от состава катализатора изучена совершенно недостаточно, и только для некоторых катализаторов-полупроводников ее можно предварительно оценить.

Рассмотрим в качестве примера кинетику реакции окисления, заключающейся в переходе атомов кислорода между молекулами реагирующих веществ, на каком-либо окисном катализаторе.

В общем виде эту реакцию можно представить уравнением:

$$A + n\,BO_m \rightleftarrows AO_{mn} = hB, \tag{4}$$

где A — акцептор кислорода, BO_m— донор кислорода.

Каталитическая активность окисного катализатора зависит от содержания кислорода. С увеличением содержания кислорода снижается уровень химического потенциала, и следует ожидать облегчение процессов, связанных с переходом электронов от молекул реагирующих веществ к катализатору, и затруднение процессов, включающих обратный переход электрона от катализатора к молекулам реагирующих веществ. Для последующих расчетов нам удобно будет характеризовать содержание в окисле кислорода его летучестью.

При достижении стационарного состава летучесть кислорода катализатора $p^*_{O_2}$ будет лежать в следующих пределах:

$$p^{*'}_{O_2} = \left(\frac{p^n_{BO_m}}{K_1\,p^n_B}\right)^{2/nm} \geqslant p^*_{O_2} \geqslant \left(\frac{p_{AO_{nm}}}{K_1\,p_A}\right)^{2/nm} = p^{*''}_{O_2}, \tag{5}$$

Здесь K_1 и K_2 — константы равновесия реакций

$$n\,BO_m \rightleftarrows nB + \frac{mn}{2}\,O_2 \tag{6}$$

$$AO_{nm} \rightleftarrows A + \frac{mn}{2}\,O_2. \tag{7}$$

Если донором кислорода является молекулярный кислород, то $m = 2$;

$$p^{*'}_{O_2} = p_{O_2} \text{ и } p^{*''}_{O_2} = \left(\frac{p_{AO_2}}{K_2 p_A}\right)^{1/n}.$$

В соответствии с этим уравнение (3) можно представить в следующей форме:

$$w = k\,(p^*_{O_2})\,f\,(p_i, \Theta_i). \tag{8}$$

Предположим, по аналогии с правилом Бренстеда, что энергия активации всех процессов на поверхности окисного катализатора линейно связана со свободной энергией диссоциации окисла стационарного состава:

$$E = E_0 + ART \ln p^*_{O_2}. \tag{9}$$

Коэффициент A положителен для процессов, связанных с переходом электрона от катализатора к реагирующей молекуле, и отрицателен для процессов, связанных с обратным переходом электрона.

Подставив (9) в (8), получим

$$w = k_0 \exp\left\{-\frac{E_0 + ART \ln p^*_{O_2}}{RT}\right\} f\,(p_i, \Theta_i) = k_0 e^{-E_0/RT}\,(p^*_{O_2})^A\,f\,(p_i, \Theta_i). \tag{10}$$

Рассмотрим некоторые простейшие частные случаи.

1. Скорость реакции определяется скоростью хемосорбции акцептора кислорода при малой адсорбции всех компонентов реакционной смеси

$$f(p_i, \Theta_i) = k_0' p_A.$$

В этом случае более вероятно приближение летучести кислорода при стационарном составе к $p_{O_2}^{*\prime}$.

Приняв

$$p_{O_2}^* = p_{O_2}^{*\prime} = \left(\frac{p_{BO_m}^n}{K_1 p_B^n}\right)^{2/nm}$$

и подставив в (10), получим

$$w_1 = k_0'' e^{-E_0/RT} K_1^{-2A/mn} p_A \left(\frac{p_{BO_m}^n}{p_B^n}\right)^{2A/mn} = k_1 p_A \left(\frac{p_{BO_m}^n}{p_B^n}\right)^{2A/mn}.$$

Скорость обратной реакции определяется в этом случае скоростью десорбции акцептора, равной скорости адсорбции при равновесном давлении акцептора

$$p_A' = \frac{p_{AO_{mn}} p_B^n}{K p_{BO_m}^n},$$

где K — константа равновесия реакции (4):

$$f(p_i, \Theta_i) = k_0' p_A' = \frac{k_0'}{K} \frac{p_{AO_{mn}} p_B^n}{p_{BO_m}^n}, \tag{11}$$

и скорость обратной реакции

$$w_2 = k_0'' e^{-E_0/RT} K_1^{-2A/mn} K^{-1} p_{AO_{mn}} \left(\frac{p_B^n}{p_{BO_m}^n}\right)^{(1-2A/mn)} =$$

$$= k_2 p_{AO_{mn}} \left(\frac{p_B^n}{p_{BO_m}^n}\right)^{(1-2A/mn)}, \tag{12}$$

где $k_2 = k_1 / K$.

Суммарная скорость

$$w = w_1 - w_2 = k_1 p_A \left(\frac{p_{BO_m}^n}{p_B^n}\right)^{2A/mn} - k_2 p_{AO_{mn}} \left(\frac{p_B^n}{p_{BO_m}^n}\right)^{(1-2A/mn)}. \tag{13}$$

Для реакции конверсии окиси углерода

$$CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2$$

$m = n = 1$ и, приняв $A = 0,25$, получим

$$w = k_1 p_{CO} \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^{0,5} - k_2 p_{CO_2} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)^{0,5},$$

т. е. кинетическое уравнение, найденное экспериментально Н. В. Кульковой и М. И. Темкиным [5] для окисножелезного катализатора. Указанные авторы вывели это уравнение из предположения о равномерной неоднородности поверхности катализатора.

2. Донором кислорода является молекулярный кислород. Скорость реакции определяется скоростью хемосорбции кислорода при малой

орбции всех компонентов:

$$f(p_i, \Theta_i) = k'_0 p_{O_2}.$$

В этом случае летучесть кислорода катализатора в стационарном тоянии должна быть ближе к $p_{O_2}^{*''}$.

Если принять

$$p_{O_2}^{*} = p_{O_2}^{**} = \left(\frac{p_{AO_{2n}}}{K_2 p_A}\right)^{1/n}$$

юдставить в (10), то получим

$$w_1 = k_0'' e^{-E_0/RT} K_2^{-A/n} p_{O_2} \left(\frac{p_{AO_{2n}}}{p_A}\right)^{A/n} = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{AO_{2n}}}{p_A}\right)^{A/n}. \quad (14)$$

Для скорости обратной реакции, аналогично предыдущему, находим

$$f(p_i, \Theta_i) = k'_0 p'_{O_2} = k'_0 \left(\frac{p_{AO_{2n}}}{K_2 p_A}\right)^{1/n};$$

цанном случае K совпадает с K_2 и

$$w_2 = k_0'' e^{-E_0/RT} K_2^{-(1/n)(1+A)} \left(\frac{p_{AO_{2n}}}{p_A}\right)^{(1/n)(1+A)} = k_2 \left(\frac{p_{AO_{2n}}}{p_A}\right)^{(1/n)(1+A)}. \quad (15)$$

имарная скорость

$$w = w_1 - w_2 = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{AO_{2n}}}{p_A}\right)^{A/n} - k_2 \left(\frac{p_{AO_{2n}}}{p_A}\right)^{(1/n)(1+A)}. \quad (16)$$

Связывание кислорода, по-видимому, является лимитирующим этапом і окислении двуокиси серы на окисных катализаторах [6].

Для этой реакции

$$SO_2 + 0{,}5O_2 \leftrightarrows SO_3$$

= 0,5. Положив $A = -0{,}4$, приходим к уравнению

$$w = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}}\right)^{0,8} - k_2 \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}}\right)^{1,2},$$

аденному экспериментально Т. И. Соколовой и автором [7] для кине-ки окисления SO_2 на ванадиевых катализаторах.

Эта форма кинетического уравнения также первоначально объяснялась днородностью поверхности катализатора. Последующие исследования, азавшие значительные изменения состава катализатора в зависимости состава реакционной смеси [8], а также указания на каталитическую ивность основных компонентов катализатора в расплавленном состоя-і [9], свидетельствуют о том, что экспериментально найденная кине-еская зависимость вызвана воздействием реакционной смеси на свой-а катализатора.

Величина коэффициента A должна зависеть от числа атомов кислорода і, в более общей форме, от числа электронов η, переходящих от катали-ора к реагирующим веществам или в обратном направлении при пре-щении одного активного комплекса. При связывании окислом одной лекулы кислорода расходуются четыре электрона.

Целесообразно ввести коэффициент $\alpha = |A| 4/\eta$, показывающий, какую ію составляет изменение энергии активации данного процесса от изме-ния свободной энергии диссоциации окисла, если относить эти энергии ереходу одного электрона. В рассмотренных примерах α близок к 0,5.

Аналогичным образом может быть учтено влияние взаимодействия кционной системы и катализатора на кинетику других каталитиче-

ских процессов, протекающих на различных катализаторах (металлах, сульфидах, катализаторах кислотно-основной природы и других). Несомненно, что для большинства реакций гетерогенного катализа наблюдаемые кинетические зависимости включают большее или меньшее влияние состава реакционной смеси на свойства катализатора.

Обобщая изложенное выше, приходим к выводу, что зависимость скорости реакции от состава реакционной смеси должна включать два сомножителя. Один из них учитывался во всех вариантах кинетики гетерогенных реакций и представляет собой зависимость от состава реакционной смеси числа столкновений реагирующих частиц, участвующих в лимитирующей стадии реакции. Второй множитель выражает зависимость «константы» скорости реакции этой стадии от состава реакционной смеси, возникающей в результате влияния реакционной смеси на состав и свойства катализатора, или, пользуясь терминами теории переходного состояния, можно сказать, что второй множитель выражает зависимость константы равновесия образования переходного состояния от состава реакционной смеси.

Если стационарное состояние катализатора устанавливается за проме жуток времени, меньший длительности испытания, то наблюдаемая за висимость скорости реакции от концентраций объединяет влияние состава реакционной смеси на оба множителя. Этим определяются сложность ки нетических зависимостей и трудность подбора аппроксимирующих выра жений, справедливых в широком интервале изменения концентраций и температуры.

Если же стационарное состояние катализатора устанавливается очен медленно, то при изменении состава реакционной смеси состав катализа тора в процессе испытания не успевает измениться. В этом случае наблю даемая зависимость скорости от концентраций отвечает только первом множителю. Значение второго множителя, оставаясь постоянным в опре деленной области изменения концентраций и температуры, зависит от ус ловий предшествующей, более жесткой обработки. Значение второго мно жителя как бы остается замороженным в более мягких условиях иссле дования. Этим можно объяснить кажущиеся изменения удельной ката литической активности в зависимости от условий обработки.

В действительности эти изменения связаны не со структурными раз личиями, а с вариацией состава, и исчезают при переходе к условиям ис пытания, при которых достаточно быстро достигается стационарный со став катализатора.

В промежуточной области должно наблюдаться непостоянство во вре мени как активности, так и формы кинетических уравнений.

Очевидно, значение как для кинетики, так и для выяснения механизм каталитических процессов раздельного определения обоих сомножителе кинетических уравнений. Для этого необходимо сочетать кинетически измерения с исследованием изменения состава и свойств катализатора зависимости от температуры и состава реакционной смеси. Наряду с хи мическими методами для этой цели целесообразно использовать измерени в процессе осуществления каталитической реакции электропроводност катализатора, работы выхода электрона и других физических свойств ка тализатора.

Выводы

Взаимодействие реакционной системы и катализатора приводит к за висимости кинетики реакций гетерогенного катализа от скорости дости жения стационарного состава катализатора. Если длительность достиже ния стационарного состава мала по сравнению с продолжительностью ис пытания, то зависимость скорости реакции от концентраций компонент реакционной смеси определяется не только изменением числа столкнове ний реагирующих частиц, участвующих в лимитирующей стадии реакци

и изменением константы скорости реакции вследствие воздействия акционной смеси на состав и свойства катализатора. На основании это- могут быть объяснены формы кинетических уравнений некоторых окис- тельных реакций, трактовавшихся ранее на основе предположения о однородности энергии хемосорбции на поверхности катализатора.

Поступила
22.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, 32, 2739, 1958.
C. H. Hinshelwood, Kinetics of Chemical Change, Oxford University Press, 1926, стр. 145, русский перевод.
М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 15, 296, 1941.
С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, 1948.
Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 23, 695, 1949.
Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954, стр. 207.
Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, Хим. пром-сть, 1241, 1937.
Е. В. Гербурт-Гейбович, Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, 30, 1801, 1956.
В. В. Илларионов, Г. К. Боресков, Р. П. Озеров, Е. В. Кильдишева, Ж. общ. химии, 24, 23, 1954.

FFECT OF THE INTERACTION BETWEEN REACTING SYSTEM AND CATALYST ON THE KINETICS OF THE CATALYTIC REACTION

G. K. Boreskov (Moscow)

Summary

The interaction between the reacting systems and catalyst leads to a dependence of the action kinetics of heterogeneous catalysis on the velocity with which the catalyst reaches stationary composition. If the time to reach this state is small in comparison with e time of the run the dependence of the reaction rate on the concentration of the reagents determined not only by the number of collisions of the reacting particles participating the limiting stage of the reaction, but also by change in the rate constant of the reac- on, owing to the influence of the reagents on the composition and properties of the ca- lyst. From this aspect one may explain the shape of the kinetic curves of some oxida- on reactions previously treated on the basis of non-uniformity of chemisorption energy the catalyst surface.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 9

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И СТРОЕНИЕ ДИСУЛЬФИДОВ

В. Н. Васильева и Е. Н. Гурьянова

Цепочечное расположение атомов серы в органических дисульфидах R—S—S—R установлено при помощи ряда экспериментальных методов, и это положение в настоящее время не вызывает сомнений. Что же касается пространственной конфигурации дисульфидов и зависимости их структуры от состава и строения радикала R, то в этом направлении исследований мало; стереохимия этих соединений изучена недостаточно.

Для ряда веществ, содержащих дисульфидные группировки: H_2S_2, S_2Cl_2 [1], дифенилдисульфида [2], ди-*n*-бромдифенилдисульфида [3], а также тетратионатов некоторых металлов [4] установлена неплоская конфигурация молекул.

В данной работе сделана попытка при помощи дипольных моментов получить сведения о взаимном расположении RS-групп в дисульфидах, исследовать, как влияет состав и строение радикалов R на стабильность пространственной конфигурации, и в связи с этим дать анализ возможности свободного или заторможенного вращения RS-групп относительно S—S связи.

Кроме того, сведения о полярных свойствах дисульфидов крайне ограниченны, поэтому определение дипольных моментов большой группы дисульфидов представляло самостоятельный интерес.

Экспериментальная часть

Дипольные моменты измерялись в бензоле при 25°. Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2, где приняты следующие обозначения:

c — концентрация растворенного вещества в мол. %, ε — диэлектрическая постоянная раствора, d — плотность раствора, P_∞ — молярная поляризация вещества при бесконечном разведении, P_E — электронная поляризация, принятая равной молярной рефракции для D — линии натрия, μ — дипольный момент, вычисленный по формуле:

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_\infty - P_E)\, T}$$

Большинство исследуемых соединений было синтезировано нами по методикам, описанным в литературе, иногда с некоторыми видоизменениями [5]. Все вещества тщательно очищались, константы их соответствовали литературным.

В табл. 2 помимо данных, полученных в настоящей работе, для сопоставления приведены также значения дипольных моментов дисульфидов из литературы, часть из них была измерена одной из нас ранее [6].

Обсуждение результатов

Из анализа данных о направлении двух σ - связей, образуемых двухвалентным атомом серы (валентный угол 95—105°) следует, что для дисульфидов возможны различные конфигурации молекул.

Таблица 1

Ди-*н*-пропилдисульфид

c	ε	d
[illegible]	2,2714	0,87296
,131	2,2785	0,87321
,263	2,2859	0,87343
,376	2,2915	0,87360
,583	2,3030	0,87384

P_∞ — 127,07

Ди-*н*-бутилдисульфид

c	ε	d
[illegible]	2,2714	0,87278
,065	2,2755	0,87290
,138	2,2793	0,87301
,182	2,2820	0,87319
,230	2,2851	0,87331
,279	2,2875	0,87343

P_∞ — 135,6

Ди-*н*-октилдисульфид

c	ε	d
[illegible]	2,2714	0,87280
,079	2,2756	0,87280
,160	2,2799	0,87280
,239	2,2835	0,87280
,326	2,2881	0,87280
,407	2,2915	0,87280

P_∞ —174,5

Ди-*п*-метоксидифенилдисульфид

c	ε	d
[illegible]	2,2714	0,87297
,055	2,2801	0,87348
,108	2,2885	0,87395
,156	2,2961	0,87436
,221	2,3073	0,87507
,281	2,3185	0,87563

P_∞ —278,87

Ди-*п*-бифенилдисульфид

c	ε	d
[illegible]	2,2714	0,87195
,010	2,2732	0,87204
,0245	2,2744	0,87216
,038	2,2754	0,87228
,054	2,2768	0,87239
,067	2,2781	0,87251

P_∞ —219,8

Ди-2,4,5-трихлордифенилдисульфид

c	ε	d
[illegible]	2,2714	0,87276
,065	2,2735	0,87422
,093	2,2740	0,87469
,124	2,2749	0,87563
,147	2,2756	0,87590
,159	2,2761	0,87622

P_∞ —122,38

Дибензоилдисульфид (40° С)

c	ε	d
[illegible]	2,2386	0,85541
,101	2,2416	0,85701
,210	2,2452	0,85759
,321	2,2482	0,85888
,432	2,2517	0,86023

P_∞ —105,51

Ди-*н*-миристилдисульфид

c	ε	d
0	2,2714	0,87282
0,055	2,2741	0,87284
0,088	2,2756	0,87286
0,110	2,2767	0,87288
0,162	2,2792	0,87291
0,209	2,2818	0,87293

P_∞ —227,82

Ди-*н*-октадецилдисульфид

c	ε	d
0	2,2714	0,87284
0,042	2,2742	0,87284
0,097	2,2763	0,87284
0,149	2,2794	0,87284
0,217	2,2828	0,87284
0,277	2,2862	0,87284

P_∞ —273,7

Диаллилдисульфид

c	ε	d
0	2,2714	0,86917
0,124	2,2767	0,86941
0,265	2,2833	0,86970
0,391	2,2884	0,86991
0,518	2,2943	0,87014
0,643	2,2997	0,87042

P_∞ —109,16

Дибензилдисульфид

c	ε	d
0	2,2714	0,87296
0,145	2,2800	0,87389
0,239	2,2854	0,87460
0,394	2,2945	0,87554
0,530	2,3015	0,87659
0,640	2,3077	0,87712

P_∞ —150,16

Ди-*п'*-нитродибензилдисульфид

c	ε	d
0	2,2714	0,87307
0,0348	2,2840	0,87343
0,0885	2,3029	0,87419
0,1290	2,3176	0,87483
0,1820	2,3366	0,87542
0,220	2,3516	0,87589

P_∞ —591,37

Дибензоилдисульфид

c	ε	d
0	2,2714	0,87225
0,093	2,2735	0,87337
0,185	3,2770	0,87419
0,251	2,2791	0,87512
0,314	2,2809	0,87554

P_∞ —105,68

Ди-*п*-метоксидибензоилдисульфид

c	ε	d
0	2,2714	0,87290
0,045	2,2755	0,87354
0,078	2,2790	0,87413
0,112	2,2824	0,87448
0,152	2,2858	0,87518
0,199	2,2901	0,87577

P_∞ —208,67

Таблица 2

№	Дисульфид симметричный	Формула	P_∞	P_E	$\mu \cdot 10^{18}$
1	*н*-Пропил-	$C_3H_7S—SC_3H_7$	127,0	46,1	1,98
2	*н*-Бутил-	$C_4H_9S—SC_4H_9$	135,6	53,7	1,99
3	*н*-Октил-	$C_8H_{17}S—SC_8H_{17}$	174,5	92,3	1,99
4	*н*-Миристил-	$C_{14}H_{29}S—SC_{14}H_{29}$	227,8	147,7	1,97
5	*н*-Октадецил-	$C_{18}H_{37}S—SC_{18}H_{37}$	273,3	184,6	2,07
6	Бензил-	$C_6H_5CH_2S—SCH_2C_6H_5$	150,2	75,6	1,90
7	Аллил-	$CH_2=CH—CH_2—S—S—CH_2—CH=CH_2$	109,2	45,0	1,76
8	*п*-Бифенил-	$C_6H_5C_6H_4S—SC_6H_4C_6H_5$	219,8	118,4	2,20
9	*п*-Нитробензил-	$NO_2C_6H_4CH_2S—SCH_2C_6H_4NO_2$	591,4	81,7	4,97
10	*п*-Метоксифенил-	$CH_3OC_6H_4S—SC_6H_4OCH_3$	278,9	78,9	3,11
11	2,4,5-Трихлорфенил-	$Cl_3C_6H_2S—SC_6H_2Cl_3$	122,4	94,8	1,15
12	Бензоил-(25°)	$C_6H_5COS—SCOC_6H_5$	105,7	80,0	1,10
13	Бензоил-(40°)	$C_6H_5COS—SCOC_6H_5$	105,5	80,0	1,10
14	*п*-Метоксибензоил-	$CH_3OC_6H_4COS—SCOC_6H_4OCH_3$	208,7	79,1	2,50
15	Метил-	$CH_3S—SCH_3$	—	—	1,95 [7]
16	Этил-	$C_2H_5S—SC_2H_5$	—	—	1,96 [7,8
17	*изо*-Бутил-	$C_4H_9S—SC_4H_9$	—	—	2,00 [9]
18	*трет*-Бутил-	$C_4H_9S—SC_4H_9$	—	—	1,86 [9]
19	*н*-Гексадецил	$C_{16}H_{33}S—SC_{16}H_{33}$	—	—	2,00 [10
20	Фенил-	$C_6H_5S—SC_6H_5$	—	—	1,90 [6]
21	*п*-Толил-	$CH_3C_6H_4S—SC_6H_4CH_3$	—	—	2,49 [6]
22	*п*-Бромфенил-	$BrC_6H_4S—SC_6H_4Br$	—	—	0,74 [6]
23	*п*-Нитрофенил-	$NO_2C_6H_4S—SC_6H_4NO_2$	—	—	4,31 [6]

В (I) и (II) связи C—S—S—C расположены в одной плоскости, в (III) группы RS находятся в разных плоскостях, и в (IV) возможно вращени RS относительно S—S связи. Валентное состояние атомов серы в моносуль фидах R—S—R и дисульфидах R—S—S—R одинаково, поэтому, опреде лив дипольный момент C—S связи по данным для моносульфидов, можн по методу векторных сумм оценить величину дипольного момента различ ных конфигураций дисульфидов и, сопоставляя рассчитанные величины экспериментальными, сделать некоторые выводы о структуре.

Дипольные моменты различных моносульфидов, как с алифатическими так и с ароматическими радикалами, по данным различных авторов близки между собой: диэтилсульфид—1,51 D, дипропилсульфид— 1,55D дигексадецилсульфид—1,47 D, дифенилсульфид—1,50 D. Если принят валентный угол серы в этих соединениях равным 105—109° [3], то значе ние дипольного момента C—S связи оказывается равным 1,3—1,4 D. Опи раясь на эту величину, можно однозначно заключить, что дисульфиды н имеют конфигурацию (II), так как в этом случае дипольный момент был б равен нулю.

Что касается (1) структуры, то она помимо несоответствия вычислен ного (2,5—2,7 D) и экспериментального ($\sim$2,0 D) дипольных моменто маловероятна из-за стерических препятствий. Даже в наиболее компакт ном диметилдисульфиде расстояние между атомами углерода составляе 2,5—3 Å, в то время как ван-дер-ваальсовский радиус метильной групп составляет 1,8—2 Å. Замена метильных групп на большие органически радикалы может создать еще большие стерические препятствия. По это причине должно быть затруднено также свободное вращение с переходо через конфигурацию (1).

Следует заметить, что в случае ароматических соединений стерически препятствия в (1) могут быть частично преодолены путем соответствующег поворота плоскости фенильных колец. Однако такое положение не може отразиться на величине дипольного момента незамещенных соединени экспериментальные же значения довольно значительно отличаются с векторной суммы для (1).

Как видно из данных табл. 2 (соединения 1—8, 15—20), дипольные мо менты всех дисульфидов, не содержащих в радикалах полярных групп

чиная с соединения с метильными CH_3-радикалами и кончая бифениль-ми $C_6H_5C_6H_4$— и октадецильными —$C_{18}H_{37}$— практически одинаковы и ставляют ~2,0 D.

Следовательно, конфигурация полярного остова C—S—S—C этих лекул во всех соединениях, независимо от размеров и строения R,— инакова. Отсюда можно сделать вывод, что произвольный поворот RS носительно S—S (IV), по-видимому, не имеет места. Экспериментально йденные значения моментов дисульфидов лучше всего согласуются с численными для неплоской конфигурации молекул (III). Этот вывод о плоском строении дисульфидов согласуется с данными рентгеноструктур-го анализа некоторых соединений, содержащих S—S группу и в первую ередь с данными о структуре n,n'-дибромдифенилдисульфида в крис-ллическом состоянии, о чем упоминалось выше. Неплоская конфигура-я C—S—S—C группировки дисульфидов, установленная [3] для крис-ллического состояния, сохраняется, по нашим данным, и при переходе сульфида в раствор.

Встает вопрос о причинах, обусловливающих столь сложную асиммет-чную структуру молекул дисульфидов. Какие внутримолекулярные силы иводят к своеобразному скручиванию молекул? Особенно этот вопрос гает при рассмотрении строения дисульфидов с ароматическими ради-лами. С точки зрения наилучших условий взаимодействия π-электронов оматических колец и отсутствия всяких стерических препятствий, наи-лее благоприятной является плоская конфигурация (II). Однако, как казано выше, такая конфигурация не осуществляется.

Одним из существенных факторов, определяющих структурные осо-нности соединений двухвалентной серы, является наличие у атомов ры $3p^2$-пар электронов. Неподеленные $3p^2$-пары электронов двух со-дних атомов серы в случае, если они находятся в основном ($3s^2 3p^2 p_x p_y$) стоянии, взаимно отталкиваются. Отталкивание максимально при рас-ложении осей $3p^2$-электронов в одной плоскости и минимально, когда ни располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Представление о взаимном отталкивании $3p^2$-пар электронов соседних омов серы было привлечено Полингом [11] для объяснения конфигура-ии молекулы s_8 и структуры волокнистой серы.

Взаимное отталкивание неподеленных $3p^2$-пар электронов соседних омов серы обусловливает, по-видимому, и неплоскую, скрученную кон-игурацию молекул, содержащих дисульфидные группы.

Найденное в данной работе постоянство дипольных моментов для ди-льфидов с различными R свидетельствует о том, что закон формирования язей C—S—S—C во всех соединениях одинаков.

Следует заметить, что, вероятно, эта же причина в основном обуслов-вает и неплоскую конфигурацию полисульфидов с большим количест-м атомов серы. Неплоская конфигурация была найдена в JC_2H_4— S—S—S—C_2H_4J [12], а также в некоторых политионатах щелочных и щелочно-мельных металлов [4, 13], причем, судя по данным, пока еще не очень югочисленным, дипольные моменты трисульфидов: диметилтрисульфида 66 D [7], диэтилтрисульфида — 1,64 D [8] и дигексадецилтрисульфида 63 D [10] также близки между собою. Следовательно, конфигурация уппировки C—S—S—S—C во всех этих соединениях одинакова и не зменяется при замене одного радикала другим.

Если основной причиной, определяющей неплоскую конфигурацию одобных соединений, является взаимное отталкивание неподеленных p^2-пар электронов соседних атомов серы, то межплоскостной угол должен ыть близок 90°. В действительности для ряда соединений он несколько еньше. Уменьшение межплоскостного угла может быть объяснено допол-ительным взаимодействием неподеленной пары электронов описываемых ибридизованными $3s^2 p_x p_y$ функциями. Вопрос об участии $3s^2$-пары элек-ронов в образовании σ-связей двухвалентного атома серы пока в литера-

туре не рассмотрен. Поскольку валентные углы серы в ряде соединений типа R—S—R и R—S—S—R значительно больше 90°, достигают в некоторых случаях [3] 109° и более, по-видимому, s^2-электроны атома серы также принимают участие в образовании двух σ-связей. Нарушение шаровой симметрии второй неподеленной пары электронов должно внести свои коррективы в стереохимию подобных соединений.

Дипольный момент диаллилдисульфида 1,76 D несколько меньше дипольных моментов других дисульфидов с углеводородными радикалами ~2,0 D. Это уменьшение объясняется наличием собственного момента у аллильного радикала, причем отсюда следует, что момент аллильного радикала имеет направление, обратное направлению момента $\overrightarrow{C—S}$ связи.

Для дибензоилдисульфида ранее [14] было найдено два значения дипольного момента: 1,1 D при 25° C и 1,4 D при 45° C. Изменение величины момента с температурой могло указывать на ассоциацию. Мы повторили измерение дипольного момента дибензоилдисульфида и нашли одинаковое значение 1,1 D при 25° и при 40° C. Сравнительно небольшое его значение свидетельствует о том, что полярные группы в дибензоилдисульфиде располагаются таким образом, что их диполи имеют обратное направление.

Дипольные моменты дисульфидов с полярными заместителями (соед. 9, 10, 11, а также 21—23 табл. 2) также подтверждают, при соответствующем учете полярности замещающих групп, вывод о стабильности конфигурации C—S—S—C в этих соединениях.

В связи со сказанным выше о взаимном отталкивании неподеленных $3p^2$-пар электронов соседних атомов серы и структуре дисульфидов встает вопрос о возможности передачи взаимного влияния атомов и групп в соединениях типа X—C_6H_4—S—S—C_6H_4J. Вопрос этот до сих пор в литературе не рассматривался, и пока нет достаточно экспериментальных данных, чтобы можно было сделать определенные выводы.

Учитывая факты, изложенные выше, можно полагать, что передача взаимного влияния через дисульфидный мостик в ароматических дисульфидах будет затруднена. Это предположение согласуется с некоторыми данными по физико-химическим свойствам ароматических моносульфидов. Однако это специальный вопрос и в данной работе не рассматривается.

Выводы

Измерены дипольные моменты следующих дисульфидов в бензоле при 25° (в D): ди-*n*-пропил — 1,98, ди-*n*-бутил — 1,99, ди-*n*-октил — 1,99, ди-*n*-миристил — 1,97, ди-*n*-октадецил — 2,07, дибензил—1,90, диаллил—1,76, ди-*n*-бифенил 2,20, ди-*p*-нитробензил—4,97, ди-*p*-метоксифенил—3,11, ди-2,4,5-трихлорфенил—1,15, *p* — метоксидибензоил —2,50, дибензоил — 1,1 (при 25°С) и дибензоилдисульфид—1,1 (при 40°С).

На основании сопоставления экспериментальных значений дипольных моментов с вычисленными по векторной сумме сделан вывод о неплоской конфигурации молекул дисульфидов.

Показано, что пространственная конфигурация полярной группировки C—S—S—C во всех дисульфидах одинакова и не изменяется при замене одного радикала R другим.

Высказано предположение, что основной причиной, обусловливающей неплоскую, скрученную конфигурацию дисульфидов и других полисульфидов является взаимное отталкивание неподеленных пар электронов соседних атомов серы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
22.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

. K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2360, 1938.
. I. M. Dawson, A. Mathieson, J. M. Robertson., J. Chem. Soc., 322, 1948.
. J. Toussaint, Bull. Soc. Chim. belg., 54, 319, 1945.
. O. Foss, S. Furgberg, H. Zachariasen, Acta chem. scand., 8, 459, 1954; 6, 802, 1952.
. В. Н. Васильева, Е. Н. Гурьянова, Ж. общ. химии, 26, 677, 1956.
. Е. Н. Гурьянова, Ж. физ. химии, 25, 479, 1950.
. L. M. Kuchner, G. Gorin, C. P. Smyth. J. Amer. Chem. Soc., 72, 477, 1950.
. H. E. Westlake, H. L. Laquer, Ch. P. Smyth., J. Amer. Chem. Soc., 72, 436, 1950.
. M. T. Rogers, T. W. Campbell, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4742, 1952.
. C. C. Woodrow, M. Carmack, J. G. Miller, J. Chem. Phys., 19, 951, 1951.
. L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., 35, 495, 1949.
. J. Donohue, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2701, 1950.
. S. C. Abracham, S. C. Grison, Acta crystallogr., 6, 206, 1953; O. Foss, H. Zachariasen, Acta chem. scand., 8, 483, 1954.
. P. F. Oesper, Ch. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., 64, 768, 1942.

THE DIPOLE MOMENTS AND STRUCTURE OF DISULFIDES

V. N. Vasil'eva and ***E. N. Guryanova*** *(Moscow)*

Summary

The dipole moments in benzene solution of the following disulfides: di-*n*-propyl-98), di-*n*-butyl (1.99), di-*n*-octyl (1.99), di-*n*-myristyl (1.97), di-*p*-diphenyl (2.20), *p*-nitrobenzyl (4.97), di-*p*-methoxyphenyl (3.11), di-2,4,5-trichlorophenyl (1.15), methoxydibenzoyl (2.50), dibenzoyl (1.1) have been measured at 25° C. and of dibenzoyl-sulfide (1.1) at 40° C.

Based on a comparison of the experimental values of the dipole moments with those lculated from the vector summation it has been concluded that the disulfide molecules ssess a non-planar configuration.

The tri-dimensional configuration of the polar C — S — S — C group has been own to be the same in all the disulfides and not to change with substitution of one R lical for another.

It has been suggested that the main cause of the non-planar, skew configuration of e disulfides and of other polysulfides is the mutual repulsion of the unshared electron irs of the adjacent sulfur atoms.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 №

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НИКЕЛЯ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

I. СТРОЕНИЕ ОСАДКОВ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. А. Сутягина и К. М. Горбунова

Вопрос о причинах, обусловливающих изменения в кристаллическо строении электролитически осажденных металлов, несмотря на много численность посвящаемых этой проблеме исследований, до сих пор ещ не выяснен.

Как известно, существенное влияние на строение осадка оказыва скорость процесса электрокристаллизации, определяемая плотность тока на катоде. Вместе с тем возможность взаимодействия компонента раствора с поверхностью металла приводит к тому, что характер измен ний, возникающих в осадках при изменении скорости процесса, оказы вается зависящим от состава раствора, а в начальный период (непосре ственно после изменения скорости) и от времени. Пассивация повер ности, происходящая даже в условиях быстрого протекания процесс также существенно изменяет условия кристаллизации. Учитывая изл женное, можно ожидать значительных изменений в структуре покрытий п использовании на электроде нестационарных режимов тока разного хара тера, которые могут быть получены, в частности, при наложении одновр менно с постоянным переменного тока различной амплитуды и частот Эффективной оказывается такая форма результирующего тока, при кот рой в течение некоторого времени ток течет в обратном направлении, т. на электроде протекают анодные процессы.

В ряде работ приведены отдельные результаты наблюдений за пр цессом электроосаждения никеля при использовании переменного то [1—5], а также данные о влиянии его на некоторые свойства покрыт [6—8].

В настоящей работе [9] исследовалось влияние различных режим тока на размеры, форму и взаимную ориентацию (текстуру) кристалло составляющих осадки.

Экспериментальная часть

Для электролиза использовался электролит (I), содержащий 160 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 10 *г/л* NaCl, 30 *г/л* H_3BO_3. Кислотность электролита изм нялась в пределах pH от 1,9 до 6. Осаждение проводилось при комнатн температуре. Плотность постоянного тока изменялась от 1 до 3 А/*д* плотность переменного тока (максимальная амплитуда) изменялась 1 до 12 А/*дм*^{2}.

Наложение переменного тока проводилось при помощи электрическ схемы, описанной ранее [8].

Первая серия опытов была проведена с электролитом, кислотнос которого соответствовала pH = 5,9.

На рис. 1 представлен электронномикроскопический снимок пове ности осадка, полученного при электролизе постоянным током ($D_п$

2 А/$дм^2$). Как видно из рисунка, поверхность осадка получается довольно гадкой, осадок мелкозернист.

С целью установления наличия и характера текстуры в осадках проодилось их рентгенографическое и электронографическое исследование. а рис. 2 и 3 представлены, соответственно, рентгенографический и элекронографический снимки, позволяющие судить о строении как внутренях, так и поверхностных слоев осадка.

Согласно данным расчета этих картин, во внутренних и поверхностных лоях обнаруживается текстура с осью [110].

Осадки никеля, полученные при электролизе пульсирующим током $D_п = 2$ А/$дм^2$, $D_{пер} = 2$ А/$дм^2$, частота 50 *гц*), почти не отличаются от садков, полученных при электролизе постоянным током.

Применение для электроосаждения никеля переменного тока 50 *гц* амплитудой, большей, чем величина постоянного тока, приводит к изенению внешнего вида и внутреннего строения осадков. На рис. 4 предавлена фотография поверхности осадка никеля, полученного при $D_п =$ 2 А/$дм^2$ и $D_{пер} = 7{,}5$ А/$дм^2$, при частоте 50 *гц*. Из рисунка видно, что ри таком соотношении токов происходит резкое укрупнение размера ристаллов в осадке по сравнению с осадками никеля, полученными в словиях одного постоянного тока.

На основании рентгенограммы (рис. 5) и электронограммы (рис. 6), олученных от осадка, фотография которого приведена на рис. 4, можно казать, что в условиях такого электрического режима происходит не олько укрупнение зерен, но и изменение характера текстуры; для осадов уже характерна ось текстуры не [110], а [001].

Исследование выхода по току показало, что при наложении переменого тока (50 *гц*) больших амплитуд происходит снижение его на 12—5%; резко снижается и коэффициент отражения * (с 63 до 19).

Представляло интерес изучить влияние на процесс электроосаждения еременного тока больших частот. Как показали исследования, влияние еременного тока с увеличением частоты постепенно уменьшается и при астотах порядка 500 *гц* совершенно не обнаруживается. Предел частоты, ри котором эффект снимается, оказался иным, чем в случае меди (в этом лучае влияния не оказывал переменный ток с частотой порядка 4000—000 *гц*) [10].

При частоте порядка 500 *гц* переменный ток не оказывает влияния и на арактер текстуры в осадках никеля. Образующиеся осадки имеют в этом лучае текстуру по оси [110], т. е. ту же, что и для никеля, полученного ез наложения переменного тока.

Таким образом, можно сделать вывод, что сильное изменение внешнего ида и характера текстуры осадка никеля наблюдается лишь при отноении $D_{пер}/D_п > 1$ и низкой частоте переменного тока.

Влияние переменного тока на процессы электрокристаллизации ниеля сильно зависит от кислотности электролита. Настоящее исследоваие показало, что при указанном выше составе никелевого электролита, о при кислотности, соответствующей pH=2, осадки, возникающие при лектролизе постоянным током $D_п = 2$ А/$дм^2$, оказываются относительно рупнокристаллическими (рис. 7 сравнить с рис. 1).

В отличие от предыдущего, характер осадка в этом электролите существенно не меняется даже в случае наложения больших амплитуд переенного тока.

Рентгенографическими исследованиями показано, что текстура в этих садках отсутствует, независимо от того, получены они постоянным током или током, имеющим анодную составляющую, при соотношении токов $D_{пер}/D_п > 1$. Подобное определение электрического режима будет использоваться нами и в дальнейшем для случая, когда $D_{пер}/D_п > 1$.

* За 100 принимался коэффициент отражения от алюминиевого зеркала.

Различия, характеризующие влияние переменного тока для растворо с различными pH, обусловили необходимость учитывать, при анализ его влияния, кислотность раствора, при которой получены исследуемы осадки.

Замена в электролите хлористого натрия хлористым калием не вы звала изменения полученных результатов.

Нами был также исследован электролит, включающий хлористый ни кель. В этом случае хлориды щелочных металлов не вводились. Электро осаждение проводилось в растворе следующего состава: 160 *г/л* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 45 *г/л* $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 30 *г/л* H_3BO_3.

При $D_п = 2$ А/*дм*² и кислотности раствора, соответствующей pH = 4,5 осадки получались довольно блестящими (коэффициент отражения 70

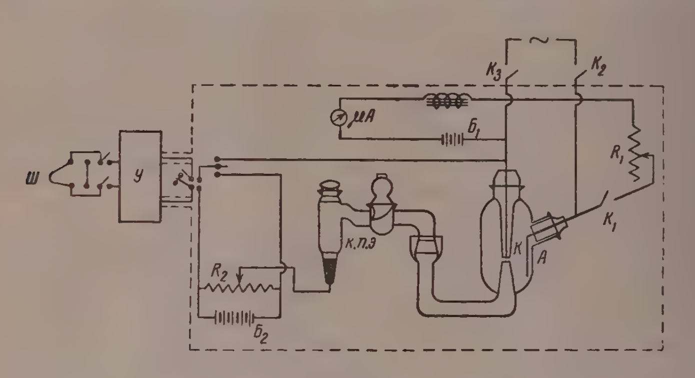


Рис. 8. Общая схема установки для изучения потенциала электрода

При наложении переменного тока (50 *гц*) больших амплитуд, как и дл других растворов, коэффициент отражения снижался (до 22); осадки ока зывались шероховатыми и грубокристаллическими.

Рентгенографическими и электронографическими исследованиям осадков, полученных из этого раствора, показано, что в случае электро лиза только постоянным током $D_п = 2$ А/*дм*², возникают неориентиро ванные структуры. Более крупнокристаллические осадки, получающиес при наложении переменного тока ($D_п = 2$ А/*дм*² и $D_{пер} = 7{,}5$ А/*дм* частота 50 *гц*), имеют, как и большинство осадков никеля, исследованны при тех же электрических режимах, ось текстуры [001].

Представляло интерес проследить изменение потенциала выделени никеля при использовании для осаждения его переменного тока совместн с постоянным. Эти исследования осуществлялись при помощи шлейфовог осциллографа; использовался шлейф с частотой собственных колебани на воздухе 2035 *гц*.

Общая схема установки для изучения потенциала катода в процесс осаждения изображена на рис. 8*. Электролиз проводился в представ ленной на рис. 8 ячейке; катодом служил торец медной проволоки пло щадью 0,0075 *см*², анодом — спираль из никелевой проволоки. В каче стве вспомогательного электрода использовался каломельный полуэле мент с насыщенным раствором KCl.

---

* Схема включения переменного тока не отличалась от ранее описанной [8], ввид чего ее детали на рис. 8 не приводятся.

Во избежание посторонних «наводок» при измерении потенциала выделения бе наложения переменного тока использовалась специальная электростатическая защит установка же переменного тока была удалена и отключалась при помощи ключей K_1 и K_2 от установки постоянного тока.



ис 1. Фотография поверхности осадка никеля ($D_п = 2$ А/$дм^2$) × 16 000



Рис. 2. Рентгенограмма от осадка никеля ($D_п = 2$ А/$дм^2$); Fe-излучение

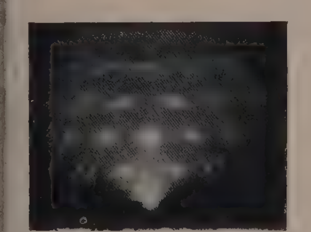


Рис. 3. Электронограмма от осадка никеля ($D_ц = 2$ А/$дм^2$)

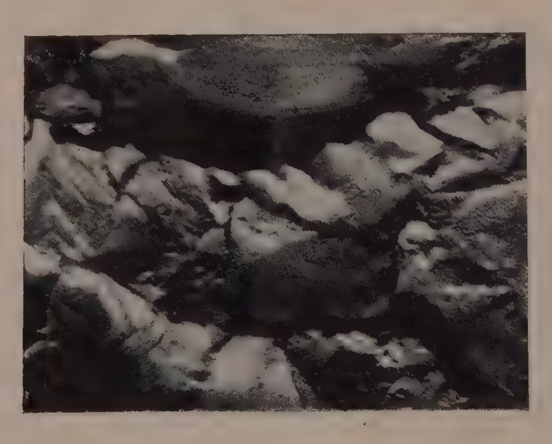


Рис. 4. Фотография поверхности осадка никеля $D_п = 2$ А/$дм^2$, $D_{пер} = 7,5$ А/$дм^2$, 50 *гц*) × 16 000



Рис. 5. Рентгенограмма от осадка никеля ($D_п = 2$ А/*дм*², $D_{пер} = 7{,}5$ А/*дм*², 50 *гц*) Fe γ-излучение

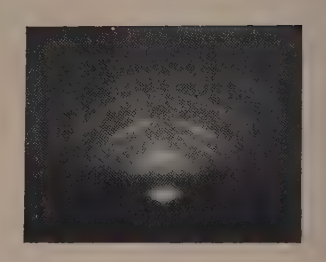


Рис. 6. Электронограмма от осадка никеля ($D_п = 2$ А/*дм*², $D_{пер} = 7{,}5$ А/*дм*², 50 *гц*)

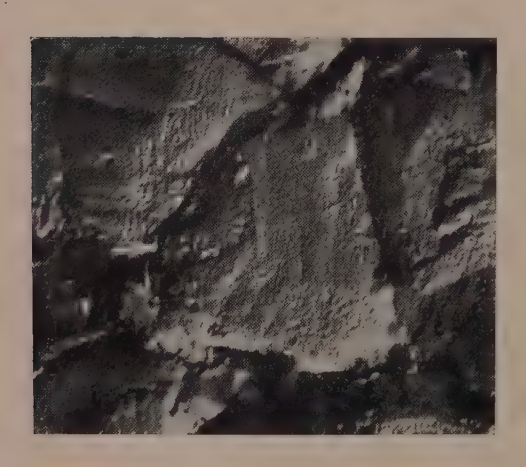


Рис. 7

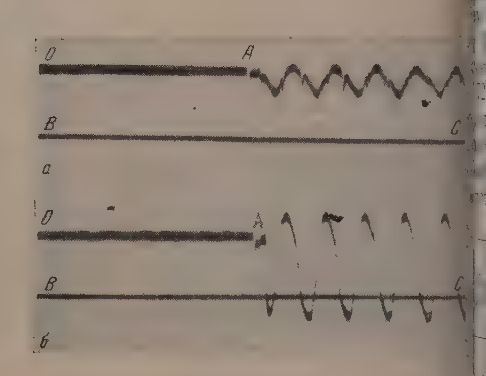


Рис. 9

Рис. 7. Фотография поверхности осадка никеля из раствора с pH = 2 ($D_п = 2$ А/*дм*²)

Рис. 9. *а* — осциллограмма, характеризующая изменение потенциала выделения никеля при $D_п = 2$ А/*дм*² и $D_{пер} = 2$ А/*дм*², 50 *гц*; *б* — осциллограмма, характеризующая изменение потенциала катода при $D_п = 2$ А/*дм*² и $D_{пер} = 10$ А/*дм*², 50 *гц*

Электродвижущая сила исследуемой цепи, усиленная ламповым усили-...ем *У*, поступала на шлейф *Ш*. Ввиду того, что используемая нами схема ...воляла измерять напряжения не выше 100 mV, избыточное напряже-... компенсировалось встречной э. д. с. от потенциометра, питаемого ба-...еей $Б_2$. При использовании данной схемы 1 *мм* на ленте, регистрирую-...і показания шлейфа, соответствовал изменению потенциала в 3,3 mV. ...рость движения ленты равнялась 1350 *см/мин*.

Регистрация потенциала выделения никеля при наложении перемен-...о тока проводилась для плотности постоянного тока $D_п = 2$ А/*дм*². ...отность переменного тока изменялась от 2 до 12 А/*дм*². В случае нало-...ния переменного тока с $D_{пер} = 2$ А/*дм*² результирующая кривая соот-...ствовала режиму пульсирующего тока. Во всех остальных случаях ...ледование проводилось в условиях протекания асимметричного пере-...ного тока с бо́льшей или меньшей амплитудой обратного тока (т. е. ...дной составляющей).

На рис. 9, *а* и *б* приводятся в качестве примера осциллограммы, ха-...теризующие соответственно изменение потенциала при отношениях ...$_п/D_п$, разных $^2/_2$ и $^{10}/_2$ в растворе состава (I), имеющего pH = 5,9.

Линия *OA* на осциллограммах характеризует изменение потенциала ...учае, когда электролиз ведется одним постоянным током $D_п = 2$ А/*дм*². ...ичина этого потенциала, определенная компенсационным методом по ...ошению к водородному электроду, соответствовала — 728 mV. Как ...но из рисунков, потенциал катода при электролизе постоянным током изменяется со временем. Линия *BC* наносилась произвольно с един-...енной целью установления направления сдвига потенциала; она рас-...ожена в области потенциалов, более положительных по сравнению с ...енциалом выделения никеля при $D_п = 2$ А/*дм*². Точкой *A* на осцилло-...мме обозначается момент включения переменного тока.

После наложения переменного тока потенциал электрода изменяется ...синусоиде. Амплитуда синусоиды зависит от используемой плотности ...еменного тока и оказывается тем больше, чем больше последняя. По-...ающаяся синусоида смещена в сторону более положительных потен-...лов, по отношению к потенциалу, соответствующему линии *OA*, при-... это смещение возрастает с возрастанием плотности переменного тока.

Основываясь на величине потенциала выделения никеля в условиях ...ктролиза постоянным током, которая в наших условиях равна ...28 mV, и данных о чувствительности прибора, можно рассчитать потен-...л, соответствующий условиям наложения переменного тока $E_{общ}$, ...ксимальное значение катодного потенциала $E_{макс}$, минимальное зна-...ие потенциала $E_{мин}$ и смещение средней линии синусоиды $E_{ср}$. Соот-...ствующие данные представлены в таблице.

...п, .../дм²	$D_{пер}$, А/дм²	$E_{макс}$, mV	$E_{мин}$, mV	$E_{общ}$, mV	Смещение средн. линии синусоиды, mV	$E_{ср}$, mV	Значение потенциала без переменного тока, mV
2	0						—728
2	2	—734,6	—711,5	23,1	4,9	—723,1	
2	6	—741,4	—682	59,4	16,5	—711,5	
2	10	—744,6	—672	72,6	36,3	—691,7	
2	16	—767	—593	174	49,9	—679,9	

Выключение переменного тока не приводит к мгновенному возвраще-...о потенциала к значению, соответствующему потенциалу выделения ...келя при $D_п = 2$ А/*дм*²; потенциал в течение некоторого времени ... сек. колеблется, после чего устанавливается при указанном значении. ...і колебания не могут быть отнесены за счет особенностей схемы ввиду ...о, что в аналогичных опытах с цинком их не наблюдается.

Как известно [1, 2], в ряде работ, связанных с исследованием влияни переменного тока, потенциалы выделения металлов измерялись компенса ционным методом. Очевидно, что результаты, получаемые при помоп компенсационной схемы, могут иметь лишь условный характер и буду зависеть от характеристики отдельных деталей схемы. Вместе с тем пр использовании одной и той же схемы, компенсационным методом можн получить некоторые относительные качественные характеристики вли ния плотности переменного тока на потенциал катода. Действительн результаты измерений потенциалов выделения никеля, осуществленны как осциллографическим, так и компенсационным методами, приводят закономерности, сходной по характеру изменения от плотности переме ного тока.

Приведенные выше данные показывают, что влияние электрическо режима, создаваемого на катоде при наложении пременного тока, характ ризуется сдвигом потенциала в сторону положительных значений и с щественным изменением процесса кристаллизации.

Наряду с учетом возможности в результате сдвига потенциала десор ции поверхностно-активных соединений, образуемых в приэлектродно слое, при обсуждении причин влияния переменного тока следует учитыва возможность чисто механической очистки поверхности при анодном ра творении, а также изменение кислотности в прилегающем к электрод слое раствора. Более подробное обсуждение вопроса о причинах описа ных эффектов, наблюдаемых при наложении переменного тока будет ос ществлено после изложения результатов исследования процесса электр кристаллизации никеля, протекающего в растворах с добавками повер ностно-активных веществ.

Выводы

1. Изучено влияние переменного тока разных амплитуд и частот н процессы электрокристаллизации никеля из различных электролито Показано, что переменный ток (частотой 50 *гц*) с амплитудой, превыша щей величину постоянного тока, оказывает резкое влияние на проце электрокристаллизации никеля из растворов его солей, изменяя внутре нее строение и внешний вид осадка.

2. С повышением частоты переменного тока влияние его на криста лизацию никеля из растворов без добавок поверхностно-активных вещес снижается и полностью исчезает при частоте порядка 500 *гц*.

3. Показано, что в результате наложения переменного тока (50 *г* потенциал катода изменяется по синусоиде, средняя линия которой расп лагается в области потенциалов, более положительных, чем потенци выделения никеля в условиях протекания одного постоянного тока.

Поступила
22.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев и С. Беркман, Z. Elektrochem., 31, 180, 1925.
2. Н. А. Изгарышев и Н. Т. Кудрявцев, Z. Elektrochem., 38, 131, 193
3. А. К. Кравцов, Диссертация «Осаждение металлов при пульсирующем т ке», Ивановский химико-технолог. ин-т, 1957.
4. M. E. Beckman, F. Maas, Graefe, Metalloberfläche, A, 160, 1951.
5. А. М. Озеров, Ж. прикл. химии, 30, 62, 1957.
6. R. H. D. Barklie, H. J. Davies, Proc. Inst. Mech. Engrs, 1, 731, 1930.
7. Vincent, J. Marchese, J. Electrochem. Soc., 99, 39, 1952.
8. А. Т. Ваграмян и А. А. Сутягина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н № 3, 409, 1952.
9. А. А. Сутягина, Диссертация «Влияние переменного тока на процессы элек рокристаллизации некоторых металлов», ИФХ АН СССР, Москва, 1956.
10. К. М. Горбунова и А. А. Сутягина, Ж. физ. химии, 29. 542, 195

ELECTROCRYSTALLIZATION OF NICKEL UNDER ALTERNATING CURRENT CONDITIONS

I. THE STRUCTURE OF DEPOSITS FROM ELECTROLYTES NOT CONTAINING SURFACE ACTIVE SUBSTANCES

***A. A. Sutyagina* and *K. M. Gorbunova* (*Moscow*)**

Summary

The effect of alternating current of varying amplitudes and frequencies on the process electrocrystallization of nickel from different electrolytes has been investigated. It as been shown that 50 Hz current of an amplitude exceeding the value of the direct current sharply affects the electrocrystallization process from solutions of nickel salts, changing the internal and external nickel structure.

With increase in frequency the effect of the alternating current in the case of solutions ithout surface active additions is lowered, disappearing entirely at frequencies of the der of 500 Hz.

As a result of superposition of the 50 Hz alternating current the cathodic potential has een shown to change sinusoidally, the mean value being situated in a more positive reion of potentials than the deposition potential of nickel under solely direct current conditions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ГАФНИЯ УГЛЕРОДОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. И. Желанкин, В. С. Куцев и Б. Ф. Ормонт

По исследованию равновесия в реакции

$$MeO_z + (x - y + z)\,C \rightleftarrows MeC_xO_y + (z - y)\,CO$$

имеется ряд работ [1—7].

Карбид гафния является самым тугоплавким соединением (т. пл 3890° С [8]), и свойства его представляют значительный интерес. Однак данных по исследованию равновесия в системе HfO_2— С — СО — HfC_xC в литературе не имеется. До сих пор неизвестно, по какому уравнени устанавливается равновесие, так как еще не до казано, имеет ли карбид формулу HfC или HfC однако, HfC_xO_y (при восстановлении HfO_2).

В литературе термодинамические данные дл карбида гафния не приводятся. Другие свойства например, период решетки, электропроводност плотность, даются для неподтвержденного стехи метрического состава HfC [9]. Нами было пров дено исследование равновесия в реакции восст

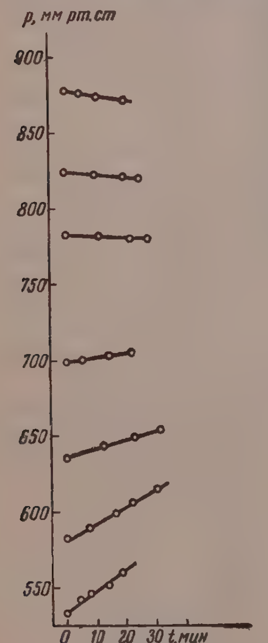


Рис. 1

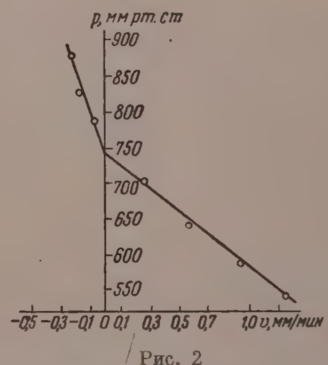


Рис. 2

Рис. 1. Графики зависимости давлений окиси углерода от времени

Рис. 2. График определения равновесного давления окиси углерода экстраполяци к нулевой скорости (прямой и обратной реакций)

новления HfO_2 углеродом в области температур 1743—2003° К и да лений 70—1000 *мм* рт. ст. Для исследования использовалась вакуумна электрическая печь сопротивления с графитовым нагревателем. Нагр ватель в виде графитовой трубки помещался внутри кварцевого прибо (трубка с впаянным боковым тубусом).

В качестве электродов и уплотнений служили металлические стаканы, . вакуумной смазке, пришлифованные к концам кварцевого прибора. ~~нутри печи было устроено приспособление для сбрасывания препарата · холодной зоны печи в горячую. Печь со всеми вспомогательными уст-ойствами целиком помещалась в водяной термостат. Температура воды термостате поддерживалась постоянной с точностью до 0,2—0,3° С. ермостат был установлен на подъемном столе.

Схема печи со вспомогательными устройствами и приспособлениями под-обно описана в работе [10]. Температура печи измерялась оптическим ирометром ОППИР-45 с относительной точностью до 10° С (сила тока из-ерялась стандартным сопротивле-ием и потенциометром). Оптический ирометр был откалиброван по эта-онной лампе конструкции Г. С. По-ова *. К показаниям пирометра вно-ились поправки на абсолютно черное ело, слой среды (воды), слой плекси-ласа и кварцевое окошко печи, че-ез которое велось наблюдение за емпературой. Все эти поправки оп-еделялись экспериментальным пу-ем.

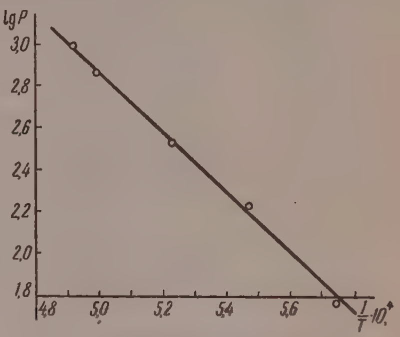


Рис. 3. График зависимости lg P от $10^4/T$

Измерение давления окиси угле-ода в печи производилось горизон-альным микроскопом по ртутному анометру с точностью до 0,1 — ,2 *мм* рт. ст.

Исходными материалами для проведения исследования были двуокись афния и спектрально чистый графит. Двуокись гафния по паспорту име-а следующие примеси: HfO_2 — 99%, ZrO_2 — 1%, Fe_2O_3 — 0,008%, SiO_2 — ,018%; TiO_2 — 0,01%; CaO — 0,04%; MgO — 0,005%; Al_2O_3 — 0,012%; $MnO_2 < 0,0005$%; $NiO_2 < 0,0005$%; CuO — 0,004%.

Шихта для опыта составлялась в соотношении HfO_2 : 3C.

Двуокись гафния и графит перед составлением шихты просеивались ерез сито в 200 меш., затем тщательно перемешивались. Полученная месь прессовалась под давлением 150 *атм*, штабики устанавливались в рафитовый стакан и помещались в холодную зону нагревателя. После того производился нагрев печи до 1800° С с одновременной откачкой бсорбированных газов и влаги. Откачка производилась до их полного даления, что контролировалось ртутным манометром (в течение 40—50 мин. ри температуре 1800° С и отключенном насосе выделения газов не аблюдалось). Затем устанавливалась задаваемая температура печи и такан с препаратом вспомогательным устройством сбрасывался из холод-ной зоны нагревателя в горячую.

Равновесие исследовалось динамическим методом [10]. При постоян-ной температуре T и задаваемых различных давлениях окиси углерода P_1, P_2, P_3 и т. д. определялись скорости изменения давления $v = \Delta P / \Delta \tau$ по времени (рис. 1).

Средние величины скоростей v_1, v_2, v_3 и т. д., соответствующие дав-лениям P_1, P_2, P_3 и т. д., наносили на график зависимости v от P и про-изводили экстраполяцию к нулевой скорости. Точка пересечения с осью ординат дает равновесное давление (рис. 2). Состав твердых фаз контро-лировался при помощи прецизионного рентгеновского фазового анализа. Съемка производилась на K_{α_1} и K_{α_2} излучениях меди на камере диаметром 114 *мм* по асимметричному методу.

* Авторы пользуются случаем выразить благодарность Г. С. Попову за изготов-ление лампы.

Результаты исследования. В таблице приводятся значения равновесных давлений и соответствующие им температуры.

P, *мм* рт. ст.	59	168	340	737	995
T, °K	1743	1828	1913	2003	2033

На рис. 3 показана зависимость lg P от $1/T$, которая в пределах ошибк опыта может быть аппроксимирована прямой линией. Это свидетельствуе о практически постоянном составе фаз и моновариантности равновеси (последнее следует также из правила фаз, если x и y в формуле HfC_xO постоянны в данном интервале T и P).

Результаты рентгеновского фазового анализа для равновесных пре паратов, полученных при 1743 и 2003°K, приводятся на штрих-диаграм ме (рис. 4). Там же приведены экспериментальные данные для HfO_2 и дл HfC из работы [9]. Из рентгеновских данных можно заключить, что

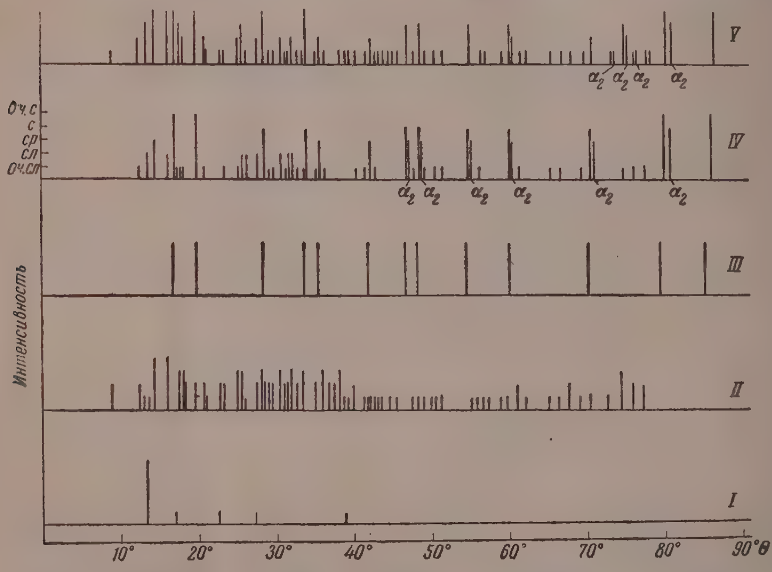


Рис. 4. Рентгеновские штрих-диаграммы. *I* — графит; *II* — двуокись гафния HfO_2; *III* — карбид гафния HfC, из работы [9]; *IV* — равновесный препарат, полученный при 2003° K; *V* — равновесный препарат, полученный при 1743° K

равновесии участвуют только фазы: карбидная — кубическая гранецентрированная решетка, HfO_2— моноклинная решетка, графит и окис углерода.

Периоды решетки карбида следующие:

$$a = 4{,}627_2\,\text{kX} \quad \text{для} \quad 2003°\,\text{K};$$

$$a = 4{,}626_6\,\text{kX} \quad \text{для} \quad 1743°\,\text{K}.$$

Реакцию, по которой устанавливается равновесие, можно выразит уравнением в общем виде:

$$HfO_2 + (x - y + 2)\,C \rightleftarrows HfC_xO_y + (2 - y)\,CO + Q_p.$$

Из графика на рис. 3 подсчитан тепловой эффект реакции $Q_p = -132 \pm 3$ *кал* (считая, что в интервале температур 1743— 2003° K Q_{-p} = const). Работа по выяснению карбидной фазы продолжается.

Выводы

Проведено исследование равновесия в реакции восстановления HfO_2 углеродом в области температур 1743÷2003° K и давлений от 70 до 1000 *мм* рт. ст. Равновесие является моновариантным. Найдены равновесные давления окиси углерода и соответствующие им температуры.

Тепловой эффект реакции $Q_p = -132 \pm 3$ *ккал* при T=1740—2000° K.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Всесоюзный научно-исследовательский
институт твердых сплавов

Поступила
22.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Prescott, J. Amer. Chem. Soc., 48, 2534, 1926.
2. C. H. Prescott, W. B. Hincke, J. Amer. Chem. Soc., 49, 2774, 1927.
3. L. R. Brantley, A. O. Beckman, J. Amer. Chem. Soc., 52, 3956, 1930.
4. K. Lorenz, J. Woolcock, Z. anorgan. u. allgem. Chem., 176, 289, 1928.
5. В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт и В. А. Эпельбаум. Докл. АН СССР, 104, 1955.
6. В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, Ж. физ. химии, 31, 1957.
7. Г. А. Меерсон и О. Е. Крейн, Ж. прикл. хим., 25, 1952.
8. C. Agte, M. Alterthum, Z. tech. Phys., 11, 182, 1930.
9. P. G. Cotter, J. A. Kohn, J. Amer. Ceram. Soc., 37, 415, 1954.
10. В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, В. А. Эпельбаум. Ж. физ. химии, 29, 629, 1955.

EQUILIBRIUM STUDY OF THE HIGH TEMPERATURE REDUCTION OF HAFNIUM DIOXIDE (HfO_2) BY CARBON

V. I. Zhelankin, V. S. Kutsev* and *B. F. Ormont *(Moscow)*

Summary

An equilibrium study of the reduction of HfO_2 by carbon has been made over the range of temperatures 1743—2003° K and pressures 70—1000 mm Hg by a manometric method. The phases participating in the equilibrium are: HfO_2 — monoclinic lattice, carbide — face-centered cubic lattice, graphite and CO.

The equilibrium CO pressure has been determined for the corresponding temperatures.

The dependence of lg P on $1/T$ and the constant period of the carbide lattice $a = 4.626_6$ kx and $a = 4.627_2$ kx at 1743 and 2003° K respectively show that the equilibrium composition of the carbide may be considered practically constant in the region of T and p investigated.

Under such conditions the equilibrium is monovariant and in its general form expressed by the equation:

$$Q_p = -132 \pm 3 \text{ kcal} \qquad (-T = 1743 - 2003°\text{K})$$

The heat effect of HfO_2 reduction is

$$HfO_2 + (x - y + 2)\,C \leftrightarrows HfC_xO_y) + (2 - y)\,CO + Q_p.$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 3

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ В СРЕДАХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

I. КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ *о*-БЕНЗОИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

М. И. Винник, Р. С. Рябова и Н. М. Чирков

Целью настоящего исследования являлось изучение химической реакции, протекающей при каталитическом воздействии сильно кислотных сред в таких условиях, чтобы имелась возможность измерять концентрацию протонизованных частиц в ходе процесса и сопоставить эффективные константы скорости $k_{эфф}$ с концентрациями этих частиц, подобно тому, как это было сделано на примере декарбонилирования $C_6H_5COCOOH$ [1]. Для решения поставленной задачи мы выбрали реакцию дегидратации *о*-бензоилбензойной кислоты

$$o\text{-}C_6H_4(COC_6H_5)(COOH) \rightarrow H_2O + C_6H_4(CO)_2C_6H_4$$

Как показали Глисон и Дауэрти [2], дегидратация *о*-бензоилбензойной кислоты протекает с измеряемой скоростью при каталитическом воздействии концентрированных растворов серной кислоты (выше 80%) и при повышенных температурах (выше 75° С).

Дин и Хадфман [3] исследовали кинетику этого процесса в широком интервале концентраций катализатора (от 96 до 106,5% H_2SO_4). Относительно $C_6H_5COC_6H_4COOH$ процесс мономолекулярен. Реакция не осложнена побочными процессами и практически необратима.

Экспериментальная часть

Методика. Нами была применена спектрофотометрическая методика. Степень превращения *о*-бензоилбензойной кислоты в антрахинон определялась по изменению оптической плотности раствора при $\lambda = 260$ mμ, при которой наблюдается большое различие в коэффициентах поглощения растворов $o\text{-}C_6H_5COC_6H_4COOH$ и антрахинона в серной кислоте. Обычно для опытов бралось 3 $см^3$ H_2SO_4, где растворялся кристаллик реагента весом $\sim 10^{-5}$ г, так что молярное соотношение реагента и серной кислоты было $\sim 10^{-4}$: 1. Опыты проводились в кварцевых термостатированных кюветах; температура поддерживалась с точностью $\pm 0,1°$ С. Оптические плотности растворов измерялись на спектрофотометре СФ-4. Так как процесс мономолекулярен по $o\text{-}C_6H_5COC_6H_4COOH$, то

$$-\frac{dc_1}{dt} = \frac{dc_a}{dt} = k_{эфф}\, c_1, \qquad (1)$$

где c_1 и c_a текущие концентрации $o\text{-}C_6H_5COC_6H_4COOH$ и антрахинона. Если в условиях опыта справедлив закон Ламберта — Бера, то текущая оптическая плотность раствора $D_т$ будет равна:

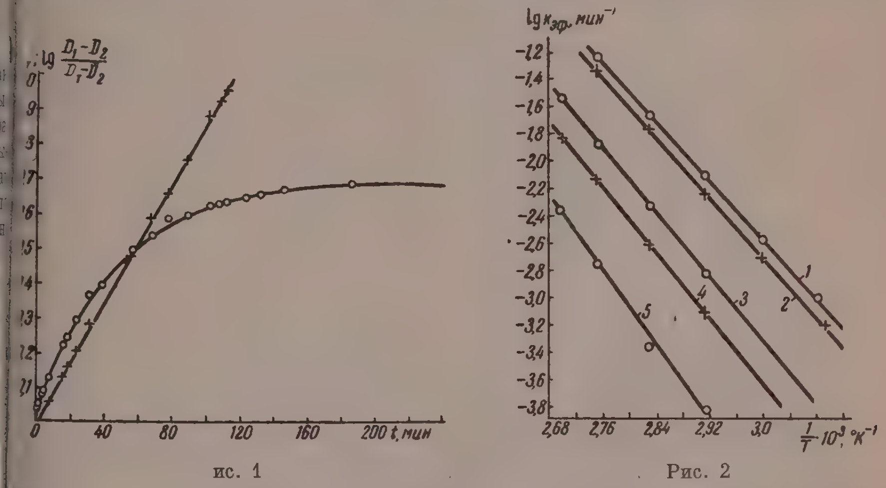
$$D_т = D_1c_1 + D_2c_a,$$

где D_1 и D_2 — соответственно оптические плотности в начале и в конце опыта, когда вся *о*-бензоилбензойная кислота превратилась в антрахинон.

Используя уравнение баланса: $c_1 + c_a = 1$ (начальную концентрацию [ре]агента нормируем к единице), можно выразить текущие концентрации [c_1] и c_a через измеряемые величины $D_т$; D_1; D_2. После подстановки зна[че]ний c_1 и c_a в (1) получаем уравнение для вычисления эффективной кон[ст]анты скорости процесса:

$$\lg \frac{D_1 - D_2}{D_т - D_2} = k_{эфф}\, t. \qquad (2)$$

[Вз]вешивать внесенное в кювету количество *о*-бензоилбензойной кислоты не [бы]ло необходимости. В каждом опыте определялись значения D_1 и D_2, [не]обходимые для вычисления константы скорости по уравнению (2). Ве[л]ичина D_1 определялась путем экстраполяции начального участка кине-



[Р]ис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая и ее логарифмическая анаморфоза реакции дегидратации *о*-бензоилбензойной кислоты в среде серной кислоты

Рис. 2. Зависимость $\lg k_{эфф}$ от обратной температуры для процесса дегидратации *о*-бензоилбензойной кислоты в среде серной кислоты: *1*—100%; *2*—97,25%; *3*—91,22%; *4*—88,41%; *5*—84,54% H_2SO_4

тической кривой к $t = 0$. Для определения D_2 реакция доводилась до полного превращения реагента в антрахинон; за значение D_2 принималось конечное значение оптической плотности раствора, уже не изменяющееся во времени. В разбавленных растворах H_2SO_4 дегидратация *о*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ протекает очень медленно. В таких случаях при исследуемой температуре реакция проводилась только до 10—30% превращения. Для завершения реакции раствор нагревался до высокой температуры, затем охлаждался до температуры опыта и измерялось значение D_2.

Зависимость константы скорости от кислотности среды и температуры. На рис. 1 представлена типичная кинетическая кривая $D = f(t)$ процесса превращения *о*-бензоилбензойной кислоты в антрахинон и ее логарифмическая анаморфоза (зависимость $\lg\frac{D_1-D_2}{D_т-D_2}$ от времени t). Мономолекулярная константа сохраняется вплоть до конца процесса.

В табл. 1 приведены опытные значения констант скоростей при различных температурах и различных концентрациях серной кислоты. Эти данные хорошо укладываются в зависимость Аррениуса (рис. 2). Как и следовало ожидать, определяемая энергия активации $E_{эфф}$ является

Таблица 1

Экспериментальные значения констант скоростей дегидратации o-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ при различных температурах и различных концентрациях H_2SO_4

% H_2SO_4	t, °C	$k_{эфф}$, мин⁻¹	% H_2SO_4	t, °C	$k_{эфф}$, мин⁻¹
100	90	$5{,}71 \cdot 10^{-2}$	79,92	97,5	$5{,}58 \cdot 10^{-4}$
	80	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$		90	$2{,}40 \cdot 10^{-4}$
	70	$7{,}43 \cdot 10^{-3}$	97,25	90	$4{,}6 \cdot 10^{-2}$
	60	$2{,}71 \cdot 10^{-3}$		80	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$
	51	$0{,}99 \cdot 10^{-3}$		70	$5{,}75 \cdot 10^{-3}$
99,58	90	$5{,}38 \cdot 10^{-2}$		60	$1{,}96 \cdot 10^{-3}$
	80	$2{,}15 \cdot 10^{-2}$			
	70	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	95,27	90	$2{,}68 \cdot 10^{-2}$
	60	$2{,}56 \cdot 10^{-3}$		80	$9{,}75 \cdot 10^{-3}$
	51	$0{,}98 \cdot 10^{-3}$			
99,13	90	$5{,}36 \cdot 10^{-2}$		60	$8{,}61 \cdot 10^{-4}$
	90	$5{,}34 \cdot 10^{-2}$	91,22	97,5	$2{,}93 \cdot 10^{-2}$
	80	$1{,}98 \cdot 10^{-2}$		90	$1{,}34 \cdot 10^{-2}$
	70	$6{,}51 \cdot 10^{-3}$		80	$4{,}83 \cdot 10^{-3}$
	70	$6{,}35 \cdot 10^{-3}$		70	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$
	60	$2{,}52 \cdot 10^{-3}$	88,41	97,5	$1{,}53 \cdot 10^{-2}$
84,54	97,5	$4{,}44 \cdot 10^{-3}$		90	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$
	90	$1{,}82 \cdot 10^{-3}$		80	$2{,}44 \cdot 10^{-3}$
	80	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$		70	$7{,}36 \cdot 10^{-4}$
	70	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$			

функцией концентрации серной кислоты (кислотности среды). Для различных концентраций кислоты были получены следующие значения энергии активации: 84,54% — $E_{эфф} = 31{,}0$ *ккал/моль*; 88,4% — $E_{эфф} = 28$ *ккал/моль*; 91,22% — $E_{эфф} = 26{,}9$ *ккал/моль*; 95,27% — $E_{эфф} = 26{,}5$ *ккал/моль*, 98,00% — $E_{эфф} = 25{,}6$ *ккал/моль*. При каталитическом воздействии 99,13%; 99,58% и 100% H_2SO_4 — $E_{эфф} = 24{,}5$ *ккал/моль*. При одинаковых концентрациях H_2SO_4 и температурах константы скорости процесса, полученные в настоящей работе, по абсолютной величине выше констант, приведенных в работе [3]. Заниженные величины констант в работе [3] являются следствием воздействия больших концентраций реагента на кислотность среды. При известной константе основности реагентов pKв их влияние на величину кислотности среды может быть учтено. Для возможности сопоставления констант скорости с функциями H_0 и J_0 были вычислены (экстраполяцией по закону Аррениуса) значения $k_{эфф}$ при различных концентрациях H_2SO_4 для температур 25° С. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Экстраполированные значения эффективных констант скоростей при 25° С и концентрации трех форм бензоилбензойной кислоты при различных концентрациях серной кислоты

H_2SO_4, вес. %	$k_{эфф}$ мин⁻¹ при 25° С	H_0	J_0^*	c_{BOH}	$c_{BOH_2^+}$	c_{B^+}	$k_{эфф}/c_{B^+}$
100	$3{,}72 \cdot 10^{-5}$	−11,1	—			1,0	$3{,}72 \cdot 10^{-5}$
99,58	$3{,}72 \cdot 10^{-5}$	−10,82	—			1,0	$3{,}72 \cdot 10^{-5}$
99,13	$3{,}32 \cdot 10^{-5}$	−10,07	—	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$	$8{,}53 \cdot 10^{-2}$	0,912	$3{,}64 \cdot 10^{-5}$
97,25	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	−9,62	—	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	0,34	0,63	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$
95,27	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	−9,29	−18,18	0,104	0,51	0,386	$3{,}11 \cdot 10^{-5}$
91,22	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$	−8,72	−17,04	0,39	0,51	0,104	$3{,}65 \cdot 10^{-5}$
88,41	$1{,}32 \cdot 10^{-6}$	−8,33	−16,31	0,63	0,337	$3{,}15 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$
84,54	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	−7,78	−15,3	0,87	0,127	$4{,}25 \cdot 10^{-3}$	$3{,}77 \cdot 10^{-5}$
79,92	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	−7,14	−14,1	0,965	$3{,}4 \cdot 10^{-2}$	$3{,}06 \cdot 10^{-4}$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$

Как видно из рис. 3, где отложены величины $\lg k_{эфф}$ при 25° С относи-
ıьно H_0, для данной реакции имеется сложная зависимость между кон-
ıнтой скорости и функцией кислотности. В области кислотностей от
$= -7{,}14$ до $H_0 = -8{,}7$ наблюдается резкая зависимость $k_{эфф}$ от H_0. При
слотностях среды, больших $h_0 \approx 10^{10}$, константа скорости уже не увели-
вается с увеличением кислотности среды, и, следовательно, $k_{эфф}$ постоянна.
от факт мы объясняем как достижение условий, где практически
сь реагент находится в реакционноспособной ионизованной форме.
пределяемые в таких условиях константы скоростей и энергии актива-
и будут истинными. Величина $E = 24{,}5$ *ккал/моль*, одинаковая для ин-
рвала H_0 от $-10{,}1$ до $-11{,}1$, является истинной энергией активации

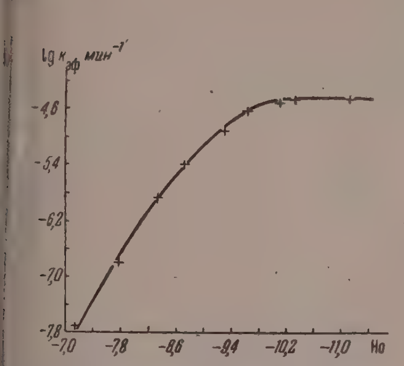


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{эфф}$ от функции кислотности среды в процессе превращения *о*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ в антрахинон

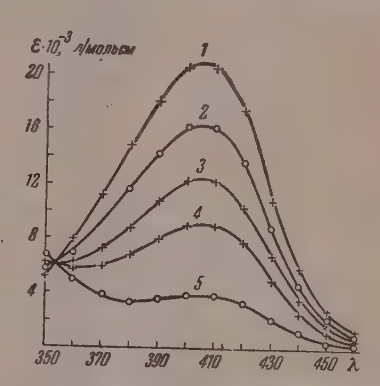


Рис. 4. Спектры поглощения растворов *о*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ в серной кислоте различных концентрациях: *1*—100%; *2*—98,24%; *3*—97%; *4*—95,8% и *5*—91,9% H_2SO_4

акции дегидратации *о*-бензоилбензойной кислоты при каталитическом
здействии серной кислоты. Зная $k_{ист}$ и $E_{ист}$, представляется возможным
пределить значение предэкспонента A. Для данного процесса $A = 7 \cdot$
0^{11} *сек*$^{-1}$, что несколько ниже нормальной величины предэкспонента
я мономолекулярных реакций.

Определение констант ионизации бензоил-
ензойной кислоты. Растворы *о*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ в раз-
авленной серной кислоте (до 85% H_2SO_4) практически не окрашены в
идимой области спектра. В более концентрированных кислотах растворы
ислоты поглощают в видимой области с максимумом, при $\lambda = 410$ mμ,
рактически не зависящем от концентрации H_2SO_4. На рис. 4 приведены
пектры поглощения в видимой области растворов *о*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$
серной кислоте различных концентраций. На рис. 5 показана зависимость
оэффициента поглощения ε_{410} (оптической плотности, отнесенной к 1 молю
-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ в кювете длиною 1 *см*) от концентрации H_2SO_4.
Как видно из рис. 6, ε_{410} увеличивается в интервале от 88% вплоть до 99,5%
H_2SO_4. При 99,5% H_2SO_4 достигается максимальное значение $\varepsilon_{410}^{макс}$, со-
раняющееся даже в олеуме (5—10% SO_3). Здесь уместно отметить, что имен-
о при этой концентрации кислоты достигается максимальная и далее не
еняющаяся скорость процесса. Естественно было предположить, что
оявление окраски в видимой области спектра при увеличении кислот-
ости среды является результатом ионизации реагента, а изменение ε_{410}
вязано с изменением концентрации протонизованных частиц.

Для проверки этого предположения мы сопоставили для одних и тех
же концентраций H_2SO_4 при 25 и 35° С константы скоростей с коэффици-
ентами поглощения ε_{410} *о*-бензоилбензойной кислоты в растворах H_2SO_4.

Как видно из рис. 6, между $k_{эфф}$ и ε_{410} имеется прямая пропорциональность. Это значит, что по коэффициенту поглощения при длине волны $\lambda = 410$ mμ можно определить концентрацию частиц, принимающих участие в элементарном акте реакции. Отношение ε_{410} при какой-либо концентрации H_2SO_4 к максимальной величине $\varepsilon_{410}^{макс} = 20{,}6 \cdot 10^3$ *л/моль·см* равно доле протонизованных частиц, определяющих лимитирующую стадию дегидратации *o*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$. По зависимости величины ε_{410} от кислотности среды может быть выяснен и механизм протонизации реагента. Для расчета были использованы величины ε_{410} при различных концентрациях H_2SO_4 для 25° С, когда скорость реакции даже при каталитическом воздействии 100% H_2SO_4 ничтожно мала. Например, для 100% H_2SO_4 и 25° С

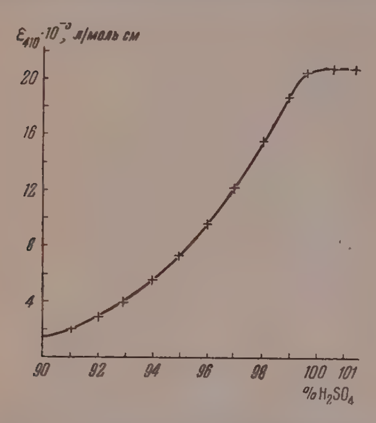


Рис. 5. Зависимость коэффициента поглощения при $\lambda = 410$ mμ растворов *o*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ в серной кислоте от концентрации H_2SO_4

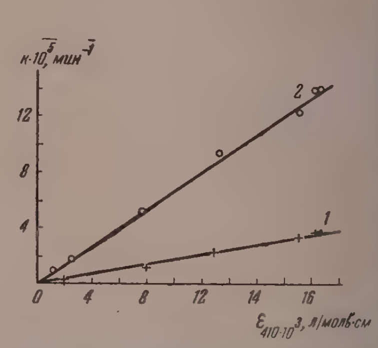


Рис. 6. Зависимость эффективной константы скорости дегидратации ортобензоилбензойной кислоты от ε_{410}: *1* — при 25° и *2* — при 35° С

время полупревращения равно 309 час. В таких условиях *o*-бензоилбензойная кислота практически ничем не отличается от индикаторов, применяемых для определения кислотности кислых сред. При измерении значений ε_{410} концентрации *o*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ брались с таким расчетом, чтобы величина измеряемой оптической плотности D_{410} лежала в области соблюдения закона Ламберта—Бера.

В первом варианте расчета мы предположили, что ионизованная форма представляет собой однажды протонизованную молекулу *o*-бензоилбензойной кислоты. При таком механизме ионизации следует принять, что ионизованная форма BH^+ имеет максимум поглощения при $\lambda = 410$ mμ, а неионизованная форма при этой длине волны практически не поглощает:

$$D = \varepsilon_{410}\, c_{BH^+}; \quad c_B = c_O - c_{BH^+}.$$

Если справедлив такой механизм ионизации, то при всех кислотностях среды должно получиться постоянное значение $pK_B = H_0 - \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$.

Вычисленное при таком предположении pK не является постоянной величиной. На основании этого мы делаем заключение, что таким механизмом невозможно описать процесс ионизации *o*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$. Молекула *o*-бензоилбензойной кислоты содержит три кислородных атома, и принципиально к каждому из них может присоединиться протон.

Во втором варианте расчета мы предположили, что ионизация *o*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ заключается в присоединении двух протонов. В таком случае реагент должен был бы находиться в трех формах: в виде неионизованных молекул B, однажды протонизованных молекул BH^+ и дважды

Таблица 3

$c_{H_2SO_4}$, вес. %	H_0	J_0^*	$\varepsilon_{410}\cdot 10^{-3}$ $\frac{л}{моль\cdot см}$	$\lg \frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}}$	pK_2
102			20,6		
100			20,6		
99,6			20,4		
99,0	—10,02		18,5		
98	—9,78		15,45		
97	—9,57		12,15		
96	—9,4	—18,45	9,62	0,01	—9,06
95	—9,25	—18,08	7,30	0,17	—9,0
94	—9,1	—17,78	5,45	0,32	—9,00
93	—8,96	—17,51	3,95	0,46	—9,01
92	—8,82	—17,24	2,92	0,57	—9,0
91	—8,69	—16,98	1,94	0,72	—9,01
90	—8,55	—16,72	1,36	0,70	—8,96

ротонизованных молекул BH_2^{2+}. Приняв такой механизм, следует также редположить, что реакционноспособной является только дважды проонизованная форма реагента, максимум поглощения которой находится ри $\lambda=410$ mμ, а формы BH^+ и B при этой длине волны не поглощают. онцентрация дважды протонизованных молекул BH_2^{2+} при различных ислотностях среды вычислялась из величин оптических плотностей при $= 410$ mμ; $D = \varepsilon_{410} c_{BH_2^{2+}}$. Константы основностей pK_1 и pK_2; концентрации неионизованной формы c_B и однажды ионизованной формы c_{BH^+} ри таком механизме ионизации рассчитывались по следующим уравнениям *

$$H_0 = pK_1 + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}; \quad H_+ = H_0 = pK_2 + \lg \frac{c_{BH^+}}{c_{BH_2^{2+}}};$$

$$\lg \frac{c_B}{c_{BH_2^{2+}}} = 2H_0 - pK_1 - pK_2; \quad c_B + c_{BH^+} + c_{BH_2^{2+}} = 1. \qquad (3)$$

)казалось, что вычисленные по уравнениям (3) pK_1 и pK_2 не являются юстоянными величинами при различных кислотностях среды. Непостоянтво вычисленных значений pK позволяет сделать заключение, что механизм двойной протонизации не объясняет процесса ионизации *о*-бензоилбензойной кислоты.

В работе [6] было найдено, что при растворении *о*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ 100% H_2SO_4 понижение точки замерзания раствора соответствует величине фактора Вант-Гоффа $i = 3{,}8$. Такое значение фактора i может быть получено, если принять, что механизм ионизации *о* - $C_6H_5COC_6H_4$-COOH заключается в протонизации с последующим отщеплением молекулы воды:

$$BOH + H^+ \rightleftarrows BOH_2^+; \qquad (4)$$

$$BOH_2^+ + H^+ \rightleftarrows B^+ + H_3O^+. \qquad (5)$$

Обозначим через K_1 и K_2 константы ионизации (4) и (5)

$$K_1 = \frac{a_{H^+}\, a_{BOH}}{a_{BOH_2^+}}; \quad \lg \frac{c_{BOH}}{c_{BOH_2^+}} = H_0 - pK_1; \qquad (6)$$

$$K_2 = \frac{a_{H^+}\, a_{BOH_2^+}}{a_{B^+}\, a_{H_3O^+}}; \quad \lg \frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}} = \lg K_2 - \lg a_{H^+} + \lg a_{H_3O^+} - \lg \frac{f_{BOH_2^+}}{f_{B^+}}. \qquad (7)$$

---

* Как было показано [4, 5] при больших кислотностях среды $\Delta H_0 = \Delta H_+$.

Активности $a_{H_3O^+}$ и a_{H^+} можно заменить через активность воды, так ка

$$\frac{a_{H^+} a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}} = 1;$$

а активность воды через кислотность $J_0 = H_0 + \lg a_{H_2O}$;

$$\lg \frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}} = \lg K_2 + J_0 - H_0 - \lg \frac{BOH_2^+}{f_{B^+}} . \qquad (8$$

В работе [7] было экспериментально показано, что при концентрация серной кислоты выше 80% отношение коэффициентов активностей $\frac{f_{BOH}}{f_{B^+}}$ постоянно и не зависит от концентрации кислоты. Для удобства обозна чим $J_0 + \lg \frac{f_{B^+}}{f_{BOH_2^+}}$ через J_0^* (в работе [7] эта величина обозначена через c_0), а $(-\lg K_2)$ в (8) через pK_2:

$$\lg \frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}} = J_0^* - pK_2 - H_0. \qquad (9$$

Соотношение между концентрациями c_{BOH} и c_{B^+} получается из уравне ний (6) и (9):

$$\lg \frac{c_{BOH}}{c_{B^+}} = J_0^* - pK_1 - pK_2. \qquad (10$$

Обозначим $\lg \frac{c_{BOH}}{c_{B^+}}$ для какой-либо концентрации серной кислоты выбранной за стандарт, через $\lg\alpha_{ст}$. Величины $c_{BOH} / c_{B^+} = \alpha'$, для любы других концентраций H_2SO_4 легко выражаются через $\alpha_{ст}$, если известн значения J_0^*:

$$\lg \frac{\alpha'}{\alpha_{ст}} = J_0^* - (J_0^*)_{ст}.$$

После замены c_{BOH} через $\alpha_{ст} c_{B^+}$ в уравнении баланса:

$$c = c_{BOH} + c_{BOH_2^+} + c_{B^+} = 1$$

получаем, что

$$c_{BOH_2^+} = 1 - (1 + \alpha) c_{B^+}$$

и

$$\lg \frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}} = \lg \frac{\varepsilon_{410}^{макс} - \varepsilon_{410}(1 + \alpha_{ст})}{\varepsilon_{410}} = J_0^* - H_0 - pK_2. \qquad (11$$

Значение $\alpha_{ст}$ вычисляется из сопоставления $\lg \frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}}$ для двух сред с раз личными кислотностями:

$$\lg \left(\frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}}\right)_1 - \lg \left(\frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}}\right)_2 = (J_0^* - H_0)_1 - (J_0^* - H_0)_2. \qquad (12$$

При вычислениях в качестве стандартной нами была выбрана 92% H_2SO_4 Применяя соотношение (12) в интервале концентраций H_2SO_4 от 90% до

% получены восемь значений $\alpha_{ст}$, из которых вычислено было среднее ачение $\alpha_{ст} = 2{,}4 \pm 0{,}2$. Для расчета значения $J_0^* = J_0 + \lg \frac{f_{B^+}}{f_{BOH_2^+}}$ были яты из работы [7]; величины H_0 для 25° С были измерены нами. Определив $\alpha_{ст}$, стало возможным рассчитать величины $\lg \frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}}$ при различных кислотностях среды и значение pK_2 для 25° С. Как видно из табл. 3, интервале концентраций H_2SO_4 от 90 до 96% H_2SO_4 pK_2 сохраняет стоянство. Из-за отсутствия достоверных данных по значениям J_0^* мы могли провести такой же расчет для более концентрированных растворов серной кислоты.

Если соотношение коэффициентов активностей $f_{B^+}/f_{BOH_2^+}$ не зависит концентрации серной кислоты, то для вычисления $\alpha_{ст}$ можно использовать активность воды над H_2SO_4 различных концентраций:

$$\lg\left(\frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}}\right) - \lg\left(\frac{c_{BOH_2^+}}{c_{B^+}}\right)_2 = (J_0^* - H_0)_1 - (J_0^* - H_0)_2 = \lg \frac{(a_{H_2O})_1}{(a_{H_2O})_2}.$$

сожалению, до настоящего времени нет точных значений по активностям воды в растворах серной кислоты вблизи 100% H_2SO_4. Для 25° С $pK_2 = 9{,}01 \pm 0{,}02$. Согласно уравнению (10) было вычислено $pK_1 = -\lg \alpha_{ст} + J_0^* - pK_2$; $pK_1 = -8{,}6 \pm 0{,}04$. Из факта постоянства pK_2 ля различных концентраций H_2SO_4 мы делаем вывод, что механизм онизации *о*-бензоилбензойной кислоты заключается в протонизации последующей дегидратацией протонизованных молекул. Таким образом, астворенная *о*-$C_6H_5COC_6H_4COOH$ в концентрированной серной кислоте уществует в виде трех форм: в виде неионизованных молекул BOH, онов BOH_2^+ и дегидратированных ионов B^+. Соотношение между концентрациями трех форм определяется кислотностью и активностью воды реды. Концентрация формы B^+ может быть вычислена по уравнению:

$$c_{B^+} = \frac{\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2} j_0^*}{1 + \frac{1}{k_1} h_0 + \frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2} j_0^*} c, \tag{13}$$

де h_0 — кислотность среды, а $j^* = \frac{h_0}{a_{H_2O}} \frac{f_{ROH_2^+}}{f_{R^+}}$. В табл. 2 приведены ычисленные из определенных спектрофотометрическим путем констант сновностей pK_1 и pK_2 молярные доли трех форм при 25° С и различных концентрациях серной кислоты. Как видно из этой таблицы и при изких кислотностях, где концентрация c_{B^+} может быть только рассчитана, также имеется пропорциональность между $k_{эфф}$ и c_{B^+}.

Обсуждение результатов

Так как эффективная константа скорости пропорциональна концентрации дегидратированной формы протонизованных молекул c_{B^+}, то следует считать, что лимитирующая стадия реакции дегидратации *о*-бензоилбензойной кислоты заключается в мономолекулярном превращении этих ионов. В данном случае имеются все основания принять, что коэффициенты активностей дегидратированных ионов f_{B^+} и активированного комплекса $(f_{B^+})^*$ равны. При условии рав[illegible] f_{B^+} и $(f_{B^+})^*$ уравне-

ние для скорости реакции выражается так:

$$-\frac{dc}{dt}=k'_{\text{ист}}\frac{a_{\text{B+}}}{f_{\text{B+}}}=k_{\text{ист}}c_{\text{B+}}\frac{f_{\text{B+}}}{(f_{\text{B+}})^{*}}=k_{\text{ист}}\frac{\frac{1}{k_1}\cdot\frac{1}{k_2}j_0^{*}C_0}{1+\frac{1}{k_1}h_0+\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}j_0^{*}}. \qquad (1$$

Согласно уравнению (14) можно вычислить константы k_1 и k_2 из кин тических данных. Для этой цели напишем это уравнение в таком ви

$$h_0=j_0^{*}\left(\frac{k_{\text{ист}}}{k_{\text{эфф}}}-1\right)\frac{1}{k_2}-k_1.$$

На рис. 7 по оси ординат отложены значения h_0, а по оси абсцисс — вел чины $j_0^{*}\left(\frac{k_{\text{ист}}}{k_{\text{эфф}}}-1\right)$. Вычисленные из угла наклона $k_2=1,4\cdot10^9$ и по о секаемому отрезку $k_1=2,4\cdot10^8$ согласуются с величинами $k_1=4\cdot1$ $k_2=1\cdot10^9$, определенными из спектрометрических измерений. Како структура реагирующей формы *о*-бензоилбензойной кислоты? Пока да определенный ответ на этот вопрос трудно. Сначала к молекуле $C_6H_5COC_6H_4COOH$ присоединяется од протон. Для образующегося при дегидр тации протонизованной формы иона можь написать два изомера:

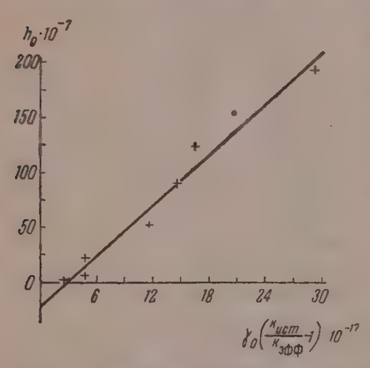


Рис. 7. Графическое определение констант ионизации *о*-бензоилбензойной кислоты в среде серной кислоты при 25° С

(I) , (I

Ньюмен [8] считает, что изомерн формы (I) и (II) находятся в равновеси а реагирующей является форма (II). Де ствительно, из формы (II) легко може образоваться активированное состояни

Как уже упоминалось ранее, исти ный предэкспонент для данного процес са на 1,5 порядка меньше нормальных предэкспонентов для мономо лекулярных реакций. По нашему мнению, это не случайно. Для изо меризации дегидратированного иона в антрахинон требуется одновремен ный разрыв двух связей: C—H и C = O. Вероятность одновременного раз рыва этих связей и составляет энтропию активации ΔS = —5,5 э. ед

Из полученных данных представляется возможным определить сум марную теплоту ионизации *о*-бензоилбензойной кислоты. При кислотнос тях среды, где

$$\frac{1}{k_1}h_0+\frac{1}{k_1}\frac{1}{k_2}j_0\ll1, \qquad (16$$

эффективная энергия активации $E_{\text{эфф}}$ состоит из истинной энергии акти вации $E_{\text{ист}}$ и теплот протонизации Q_1 и Q_2:

$$E_{\text{эфф}}=E_{\text{ист}}+Q_1+Q_2.$$

В случае 84,5 и 79,92% H_2SO_4 справедливо условие (16), и из величины $E_{\text{эфф}}$ = 31 *ккал/моль*, наблюдаемой при этих концентрациях, получается что сумма теплот ионизации (теплоты протонизации и последующей дегид ратации) *о*-бензоилбензойной кислоты $Q_1+Q_2=6,5$ *ккал/моль*. Опреде лить теплоты Q_1 и Q_2 в отдельности пока невозможно из-за отсутствия данных по температурной зависимости функции кислотности J_0^*.

Выводы

1. Изучена кинетика каталитической дегидратации *о*-бензоилбензойной [ки]слоты в среде серной кислоты в интервале концентраций H_2SO_4 от [79],92% до 100% и при температурах от 50° до 97,5° С.

2. Показано, что при ионизации *о* - $C_6H_5COC_6H_4COOH$ в сильно кис[ло]тных средах, в равновесии имеются три формы: неионизованная ВОН, [пр]отонизованная форма BOH_2^+ и дегидратированная протонизованная [фо]рма B^+. Соотношение между концентрациями трех форм определяется [ки]слотностью среды и активностью воды.

3. Лимитирующей стадией процесса является изомеризация дегид[ра]тированной формы B^+.

4. Спектрофотометрическим и кинетическим методами определены кон[ст]анты основности *о*-бензоилбензойной кислоты:

$$K_1 = \frac{a_{H^+} a_{BOH}}{a_{BOH_2^+}} = 4 \cdot 10^8; \quad K_2 = \frac{a_{H^+} a_{BOH_2^+}}{a_{B^+} a_{H_3O^+}} = 1 \cdot 10^9.$$

5. Определены истинная энергия активации $E_{ист} = 24,5$ *ккал/моль*, [ха]рактеризующая энергетику элементарного акта изомеризации дегидра[ти]рованного иона *о*-бензоилбензойной кислоты в антрахион, сумма теплот [ио]низации $Q_1 + Q_2 = 6,5$ *ккал/моль*, и величина истинного предэкспонен[та] $A = 7 \cdot 10^{11}$ сек.$^{-1}$

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
22.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

[1.] М. И. Винник, Р. С. Рябова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 117, 1017, 1957.
[2.] A. H. Gleason, G. Dougherty, J. Amer. Chem. Soc., 51, 310, 1929.
[3.] C. W. Deane, J. R. Huffman, Industr. and., Engng. Chem., 35, 684, 1943; C. W. Deane, J. Amer. Chem. Soc., 67, 329, 1945.
[4.] I. C. D. Brand, W. G. Horning, M. B. Thornely, J. Chem. Soc., 1374, 1952.
[5.] T. G. Bonner, J. C. Lockhart, J. Chem. Soc., 364, 1957.
[6.] M. S. Newman, C. G. Kivila, A. B. Garrett. J. Amer. Chem. Soc., 67, 704, 1945.
[7.] N. C. Deno, J. J. Jaruselski, A. Schriesheim, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3044, 1955.
[8.] M. S. Newman, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2324, 1942.

[K]INETICS AND MECHANISM OF REACTIONS IN CONCENTRATED STRONG ACID MEDIA

***M. I. Vinnik, R. S. Ryabova* and *N. M. Chirkov* (*Moscow*)**

Summary

The kinetics of the catalytic dehydration of orthobenzoylbenzoic acid in sulfuric [ac]id medium over the concentration range 79.92 to 100% H_2SO_4 have been studied by a [sp]ectrophotometric method.

Orthobenzoylbenzoic acid has been shown to ionize in strong acid media according [to] the equation:

$$o\text{-}C_6H_5COC_6H_4COOH + H^+ \rightleftarrows o\text{-}C_6H_5CO^+H - C_6H_4COOH$$
$$o\text{-}C_6H_5COH^+C_6H_4COOH + H^+ \rightleftarrows o\text{-}C_6H_5COC_6H_4CO^+ + H_3O^+$$

[an]d the ionization constants have been determined (in activities):

$$K_1 = \frac{(H^+)\ (o\text{-}C_6H_5COC_6H_4COOH)}{(o\text{-}C_6H_5C^+OHC_6H_4COOH)} = 4 \cdot 10^8$$

$$K_2 = \frac{(H^+)\ (o\text{-}C_6H_5CO^+HC_6H_4COOH)}{(o\text{-}C_6H_5COC_6H_4CO^+)} = 1 \cdot 10^9.$$

The limiting stage of the process is the isomerization of the *o*-$C_6H_5COC_6H_4CO^+$ ion [t]o anthraquinone.

The true energy of this reaction $E_t = 24.5$ kcal/mole, the preexponential factor [A] $= 7 \cdot 10^{11}$ sec^{-1}.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ

X. СИСТЕМА АЛЛИЛОВОЕ ГОРЧИЧНОЕ МАСЛО — ПИПЕРИДИН

С. П. Мискиджьян, Ф. Н. Козленко и Н. А. Волина

Система аллиловое горчичное масло—пиперидин хорошо изучена многими методами физико-химического анализа Н. С. Курнаковым и его школой [1]. При этом установлено, что компоненты системы энергично взаимодействуют между собой с образованием аллилпиперидилтиомочевины. Изотерма удельной электропроводности, полученная Н. А. Трифоновым [2], свидетельствует о том, что смеси системы обладают значительной электропроводностью. В одной из наших статей [3], мы показали, что такая значительная электропроводность обусловлена не образованием основного продукта реакции, как это предполагалось [2], а соединением, являющимся продуктом побочной реакции, т. е. роданистоводородным аллилпиперидином [3].

Позже нами было обнаружено, что нагревание смесей приводит к значительному увеличению в них концентрации продукта побочной реакции. В настоящей статье приводятся результаты измерения концентрации SCN (роданистоводородного аллилпиперидина), удельной электропроводности, вязкости смесей системы в зависимости от времени нагрева. Приведены также данные электролиза роданистоводородного аллилпиперидина, которые позволяют сделать заключение о механизме электролитической диссоциации его, и результаты исследования этой системы методом измерения э. д. с. Потенциометрическое исследование данной системы проводится впервые.

Экспериментальная часть

Аллиловое горчичное масло было синтезировано нами [4] и перегнано. Для работы отбиралась фракция, кипящая при 149—151°, d_4^{20} 1,0113, $n_D^{15°}$ 1,5299. Пиперидин марки «х. ч.» был перегнан. Отобранная фракция имела d_4^{20} 0,8625, $n_D^{20°}$ 1,4535.

Смеси были приготовлены по весу, в ампулах, которые затем наполнялись азотом (во избежание окисления смесей при нагреве) и запаивались. Для устранения сильного разогрева при смешивании компонентов последние предварительно охлаждались до температуры на несколько градусов ниже нуля. Кроме того, смеси охлаждались во время их приготовления.

Тотчас после приготовления смесей была определена концентрация SCN^- в зависимости от их состава колориметрическим методом, описанным в одной из наших работ [4].

Результаты этих измерений приведены на рис. 1.

На этом же рисунке пунктирной линией приведена кривая исправленной электропроводности ($\varkappa\eta$) в зависимости от состава смесей, взятая из работы Н. А. Трифонова [2]. Легко видеть, что кривая исправленной электропроводности изменяется симбатно концентрации SCN^-, что дает основание считать, что электропроводность растворов системы обусловлена образованием роданистоводородного аллилпиперидина, который получается в качестве продукта побочной реакции по схеме:

$$C_5H_{10}NH + CH_2=CH-CH_2-NCS \rightarrow [C_5H_{10}\overset{H}{N}{}^+-CH_2-CH=CH_2]\,[SCN^-] \rightarrow$$

$$\rightarrow [C_5H_{10}\overset{H}{N}-CH_2-CH=CH_2]^+ + [SCN]^-.$$

Глубина этой побочной реакции в некоторых смесях достигает 11,6% смеси 60 мол. % горчичного масла). Нами изучено более десяти систем, разованных из аллилового горчичного масла и различных аминов нилин, пиридин, *о*-толуидин, метиланилин, этиланилин и другие), но в одной системе до нагревания побочная реакция, приводящая к обзованию роданистоводородного аллиламина, не шла так глубоко. бъясняется это, очевидно, тем, что из всех взятых нами аминов пиперин является наиболее сильным основанием.

Как нами уже указывалось, нагревание смесей приводит к увеличению нцентрации продукта побочной реакции, поэтому мы подвергли их

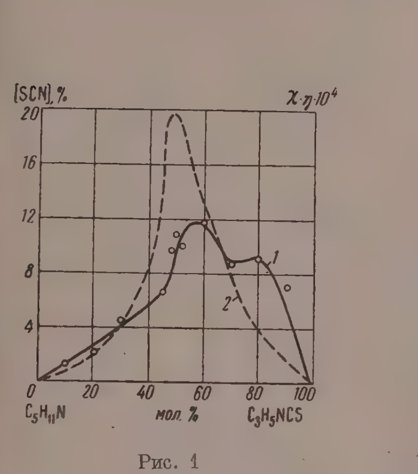


Рис. 1

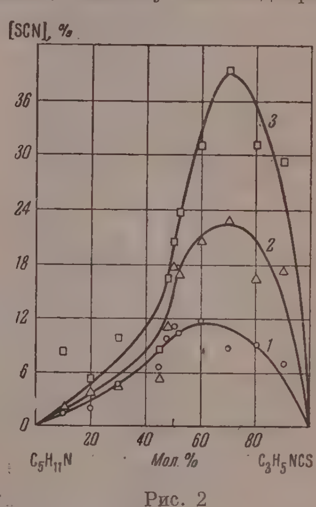


Рис. 2

Рис. 1. *1* — зависимость концентрации роданистоводородного аллилпиперидина от состава смесей; *2* — исправленная электропроводность смесей

Рис. 2. Зависимость концентрации роданистоводородного аллилпиперидина от времени нагревания: *1* — смеси без нагрева; *2* — нагревание в течение 5 час., *3* — нагревание в течение 29 час.

агреванию в течение 5 час. при температуре 100±5°. При этом смеси еще ольше загустели и потемнели. Была вновь измерена концентрация SCN^- зависимости от состава. Полученные данные приведены на рис. 2. Значительное увеличение концентрации SCN^- наблюдается в смесях с избытом горчичного масла.

При более длительном нагревании в течение 29 час. (рис. 2), концентрация SCN^- возрастает еще больше, достигая 30% и более (в смеси) мол. % горчичного масла).

Одновременно с концентрацией SCN^- мы измеряли удельную электропроводность и вязкость системы в зависимости от состава, после нагревания. Полученные изотермы приведены на рис. 3 и 4. Пунктирной линией оиведены изотермы удельной электропроводности (по данным Н. А. рифонова [2]) и вязкости (по данным Н. С. Курнакова [1]). Как видно з рисунков, удельная электропроводность системы уменьшается по мере агревания, что объясняется возрастанием вязкости растворов системы.

Максимум на диаграммах концентрации SCN^- и вязкости после нагревания передвигается в сторону масла, что объясняется усилением побочной еакции при избытке аллилового горчичного масла.

Пользуясь тем, что роданистоводородный аллилпиперидин растворяется в горячей воде лучше, чем аллилпиперидилтиомочевина, мы попытались экстрагировать его из смесей, как это мы делали в своих прежних аботах [4].

После двукратной экстракции и отгонки воды под вакуумом (10—20 *мм*) нам удалось получить бурого цвета очень вязкую жидкость, которая, как показало колориметрическое определение [4], содержит 40—45% роданистоводородного аллилпиперидина, остальное приходится на аллилпиперидилтиомочевину, которая также частично растворяется в воде.

Такая смесь была подвергнута электролизу * в специальном приборе, описанном в одной из наших работ [5].

Условия электролиза те же, какие описаны в указанной работе [5]. У электродов наблюдались такие же явления, т. е. на катоде выделялся водород в количестве, эквивалентном пропущенному электричеству. Так, например, в одном из опытов, согласно данным включенного в цепь кулометра, было пропущено 0,0032 F электричества, и было собрано 41 *мл* (при $P = 760$ и 0° С) водорода, т. е. 0,0036 *г-экв*.

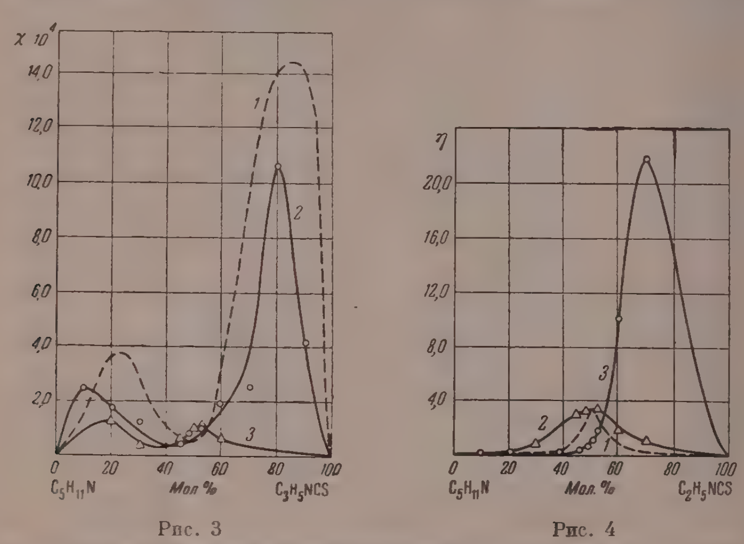


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Удельная электропроводность системы в зависимости от времени нагрева: *1* — смеси без нагрева; *2* — нагревание в течение 5 час.; *3* — нагревание в течение 29 час.

Рис. 4. Вязкость системы в зависимости от времени нагрева: *1* — смеси без нагрева; *2* — нагревание в течение 5 час.; *3* — нагревание в течение 29 час.

На аноде, как и в предыдущих наших опытах по электролизу подобных соединений [4, 5], выделялся кислород примерно в три раза меньшем количестве, чем водород. Как там же было указано, часть кислорода идет на окисление продукта электролиза, т. е. на образование из HSCN серной кислоты.

После электролиза в анолите титрованием было обнаружено 0,00139 *г-экв* кислот (HSCN и H_2SO_4). Колориметрическим методом нам удалось определить концентрацию HSCN (подробно об этом см. [4]). В анолите оказалось лишь 0,00071 *г-экв* HSCN, следовательно, 0,00139—0,00071 = =0,00068 *г-экв* приходится на серную кислоту. При нейтрализации анолита едким кали и выпариванием воды остается кристаллическое вещество, которое, как показывает анализ, состоит из KSCN и K_2SO_4.

Все это дает основание считать, что у электродов протекают следующие электрохимические реакции:

у анода:

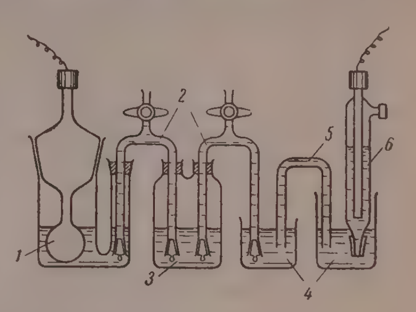
$$4\ SCN^- + 2\ H_2O \rightarrow 4HSCN + O_2 + 4e^-;$$

* Как нами уже показано [4, 5], тиомочевина не проводит ток.

у катода:

$$2\left[\langle\quad\rangle NH - CH_2 - CH = CH_2\right]^+ + 2H_2O + 2e^- \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\left[\langle\quad\rangle \overset{+}{N}H - CH_2 - CH = CH_2\right] [OH^-] + H_2.$$

Может возникнуть вопрос, не восстанавливает ли водород в момент ıделения продукта электролиза у катода, тем более что он содержит войную связь? Как известно из литературы [6], при выделении водорода



ис. 5. Схема цепи со стеклянным электро-ом: *1* — стеклянный электрод; *2* — мости-и с концентрированным раствором NH_4NO_3 пиперидине; *3* — промежуточный сосуд концентрированным раствором NH_4NO_3 пиперидине; *4* — насыщенный водный аствор KCl; *5* — KCl — агаровый мостик; *6* — каломельный электрод

а гладких платиновых электродах, какими были наши электроды, не роисходит восстановления вещества, находящегося вблизи электродов, или дет крайне затруднительно. То обстоятельство, что нам удается собрать водород в количестве, эквивалентном количеству прошедшего через цепь электричества, подтверждает это положение.

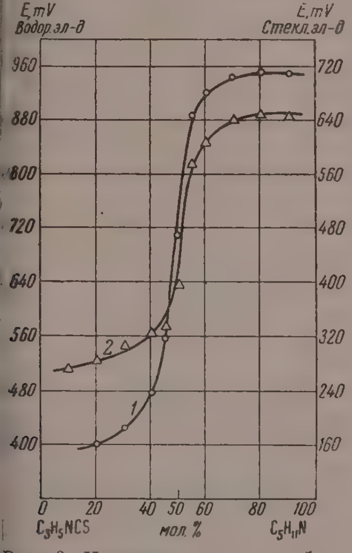


Рис. 6. Изотермы э. д. с.: *1* — измерения с водородным электродом; *2* — измерения со стеклянным электродом

Данные электролиза подтверждают описанный выше химизм взаимодействия между компонентами системы и предложенный нами механизм электролитической диссоциации, образующегося в системе роданистоводородного аллилпиперидина.

И з м е р е н и е э. д. с. Еще Н. С. Курнаковым в 1928 г. [7] было указано на то, что измерение э. д. с. гальванических элементов может служить одним из методов физико-химического анализа. Однако, насколько нам известно, до настоящего времени было сравнительно мало попыток реализации этой возможности. Между тем в практике физико-химического анализа часто встречаются случаи, когда при смешивании компонентов системы, каждый из которых в чистом виде практически не проводит электрического тока, смеси их обладают весьма значительной электропроводностью ($\varkappa > 10^{-3}$). Для таких ионогенных систем, как нам кажется, измерение э. д. с. в зависимости от состава смеси может привести к ценным результатам не только с точки зрения физико-химического анализа, но даст возможность изучить механизм электролитической диссоциации образующегося в этих системах соединения, являющегося электролитом, кислотно-основные свойства компонентов и т. д.

Для правильного подбора индикаторного электрода необходимо знать механизм электролитической диссоциации образующегося в системе соединения, обусловливающего проводимость. Поскольку в системе аллиловое горчичное масло — пиперидин образующееся соединение диссоци-

ирует на анион SCN^- и катион

$$\left[\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle \overset{H}{\overset{|}{N}} - CH_2 - CH = CH_2\right]^+,$$

мы для измерения сочли возможным избрать в качестве индикаторного электрод, обратимый по отношению к водородным ионам (водородный или стеклянный). Хотя Дол [8] в свое время утверждал, что стеклянный электрод не пригоден для измерения в неводных средах, однако многочисленными работами Н. А. Измайлова и его школы [9—11], а также нашими [12], показана применимость стеклянного электрода для измерения в неводных средах как кислого, так и основного характера.

В качестве электрода для сравнения был взят насыщенный каломельный полуэлемент. Для устранения попадания воды в сосуд с исследуемым раствором и уменьшения диффузионного потенциала между раствором и водным каломельным электродом включались мосты с пришлифованными пробками и промежуточный сосуд с концентрированным раствором NH_4NO_3 в пиперидине (рис. 5).

На рис. 6 изображены кривые зависимости э. д. с. от состава смесей гальванических элементов, состоящих из водородного и каломельного, а также стеклянного и каломельного электродов. Эти кривые напоминают кривые потенциометрического титрования—реакции нейтрализации и отражают механизм электрохимических процессов, протекающих в системе.

Выводы

1. Различными методами изучена система аллиловое горчичное масло — пиперидин после нагревания. Установлено, что в системе, кроме замещенной тиомочевины, образуется роданистоводородный аллилпиперидин, являющийся электролитом.

2. На основании данных электролиза предложен механизм электролитической диссоциации этого электролита.

3. Показано, что при нагревании концентрация роданистоводородного аллилпиперидина в смесях возрастает.

4. Впервые эта система изучена методом измерения э. д. с.

Поступила
24.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Собрание избранных работ, т. 1, 1938, стр. 219.
2. Н. А. Трифонов, Изв. Пермск. биол. н.-и. ин-т, 7, 343, 1931.
3. С. П. Мискиджьян и Ф. Н. Козленко, Сообщ. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 3, 37, 1953.
4. С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, 26, 1046, 1956.
5. С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, 27, 1957.
6. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, 1937, стр. 183.
7. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 1940, стр. 77.
8. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, 1937, стр. 372.
9. Н. А. Измайлов, М. А. Бельгова, Ж. общ. химии, 8, 1873, 1938.
10. Н. А. Измайлов, Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Ж. общ. химии, 15, 283, 1945, 16, 501, 1946.
11. Н. А. Измайлов, А. М. Александрова, Ж. общ. химии, 19, 1402, 1949; 20, 2127, 1950.
12. Ф. Н. Козленко, Тезисы докладов совещания по вопросу влияния растворителей на свойства электролитов; Харьков, 1957, стр. 25—26.

ELECTROLYTIC DISSOCIATIOL IN NON-AQUEOUS SYSTEMS

S. P. Miskidzhyan, F. N. Kozlenko and ***I. A. Volina** (L'vov)*

Summary

It has been shown that in the reaction between allylic mustard oil and piperidine, alongside allyl-piperidyl-thiourea, allylpiperidyl thiocyanate is formed. The latter is an electrolyte and responsible for the considerable electroconductivity of solutions of this system.

The concentration of this compound in the mixture increases on heating. A mechanism of its electrolytic dissociation has been proposed on the basis of electrolysis data. The system has been studied by the emf method for the first time.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 9

МЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ НА ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ БЕЗЭЛЕКТРОДНЫМ СПОСОБОМ

С. В. Усиков

За последнее время для измерения электропроводности находят при-
ение так называемые безэлектродные способы. В литературе описано
колько разновидностей таких измерений [1—3], которые основывают-
на изменении полной проводи-
ти или затухания.

В настоящей статье рассматри-
тся метод определения электропро-
дности по активной составляющей
электродным способом, который
зволяет работать в более широком
апазоне измеряемой величины.
от метод дает возможность срав-
тельно просто изучать электропро-
дность жидких сред на различ-
х частотах.

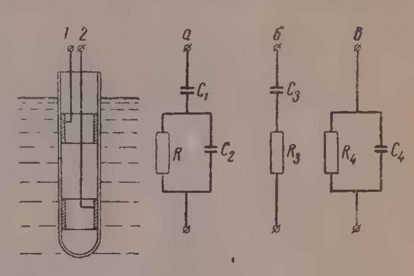


Рис. 1. Принципиальная схема емкостной ячейки и ее эквивалентные схемы

Безэлектродные способы подраз-
ляются на конденсаторные и ин-
кционные. Конденсаторные спосо-
применяются чаще в силу своей простоты и удобства. На рис. 1 по-
зана такая ячейка и ее эквивалентные схемы, которые позволяют по-
чить хорошее согласие с экспериментальными данными.

Полная проводимость эквивалентной схемы рис. 1,*а* может быть пред-
авлена в комплексной форме:

$$I = \frac{\frac{1}{R}\,\omega^2 C_1^2}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} + g\,\frac{\frac{\omega C_1}{R^2} + \omega^3 (C_1 C_2^2 + C_2 \cdot C_1^2)}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 (C_1 + C_2)^2}, \tag{1}$$

е

$$g = \frac{\frac{1}{R}\,\omega^2 C_1^2}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} \tag{2}$$

активная составляющая, обусловленная превращением электрической
ергии в тепловую, и

$$b = \frac{\frac{\omega C_1}{R^2} + \omega^3 (C_1 C_2^2 + C_2 C_1^2)}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} \tag{3}$$

реактивная составляющая, обусловленная смещением зарядов в ве-
стве; C_1— емкость стенок сосуда, C_2— емкость раствора.

Анализ активной составляющей g показывает, а опытные данные под-
ерждают, что зависимость $g = f(1/R)$ можно использовать для измере-
ия электропроводности безэлектродным способом [4].

На рис. 2 представлены опытные зависимости активной проводимости
от $1/R$, полученные для различных концентраций KCl в воде и снятые
а частотах 4, 5 и 6 *мггц* методом, который рассматривается ниже. Кривые
ис. 2 идентичны характеристикам, полученным мостовым методом [4].

Это лишний раз подтверждает правильность выбора эквивалентных схе[м] для ячейки.

Левый спад характеристики рис. 2 близок к прямой зависимост[и] при малых $1/R$. Значение $1/R$, соответствующее $g_{\text{макс}}$, определяетс[я] приравниванием к нулю производной g по $1/R$.

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{\text{макс}} = \omega\,(C_1 + C_2). \qquad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что диапазон измерения $1/R$ увеличивается с ростом частоты ω. При $\omega = \infty$, $(1/R)_{\text{макс}} = \infty$.

На рис. 3 представлена принципиальная схема устройства для измерения электропроводности по активной составляющей безэлектродны[м] способом. Схема рис. 3 включает в себя феррорезонансный стабилизатор,

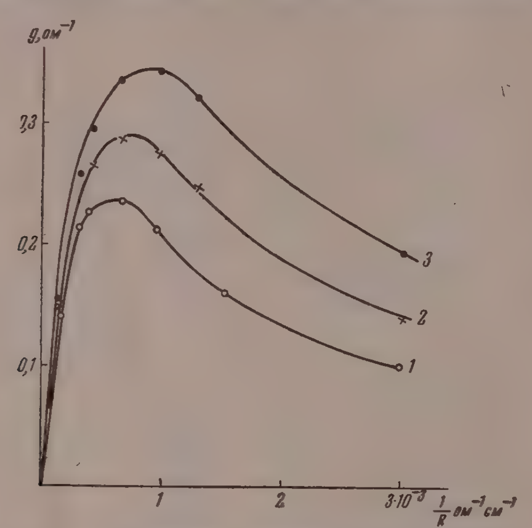


Рис. 2. Зависимость активной высокочастотной проводимости от низкочастотной: *1*—4; *2*—5 и *3*—6 *мггц*

генератор и усилитель высокой частоты, собранные на лампе 6Н15П, измерительный контур, слабо связанный с генератором, катодный вольтметр типа ВКС-7 и ячейку. Измерительный контур изготовлен из трехмиллиметровой посеребренной трубки. Частота генератора соответствует 5,2 *мггц*.

Используя известные качества параллельного резонанса в электрических цепях [5], можно определить величину активной составляющей полной проводимости

$$g = g_{\text{к}}\,\frac{U_0 - U_1}{U_1}, \qquad (5)$$

где U_0— напряжение, измеренное катодным вольтметром при настройке измерительного контура в резонанс конденсаторам $C_{\text{к}}$ с отключенной ячейкой, U_1— напряжение, измеренное при резонансе с подключенной ячейкой, $g_{\text{к}}$ — проводимость контура при резонансе без ячейки:

$$g_{\text{к}} = \frac{1}{R_{\text{c}}}\,\frac{U_{\text{c}}}{U_0 - U_{\text{c}}} \qquad (6)$$

(R_{c} — угольное или керамическое безындукционное сопротивление, U_{c} — напряжение при подключенном R_{c} параллельно переменному конденсатору).

Описанная методика определения проводимости g может быть использо-
ана для изучения проводимости $1/R$ на различных частотах, если измери-
льный контур слабо связать с генератором переменной частоты. Для сня-
ия характеристик (рис. 3) применялся генератор высокой частоты типа
СС-6.

Практически для нахождения $1/R$ нет необходимости пользоваться
ормулами (5) и (6). Поскольку напряжение на конденсаторе $C_к$ при
езонансе является функцией активной проводимости g и не зависит от
рироды электролита [4], величину $1/R$ удобнее всего оценивать значе-
иями напряжения. Для этого необходимо лишь проградуировать пока-
зания вольтметра по известным значениям $1/R$.

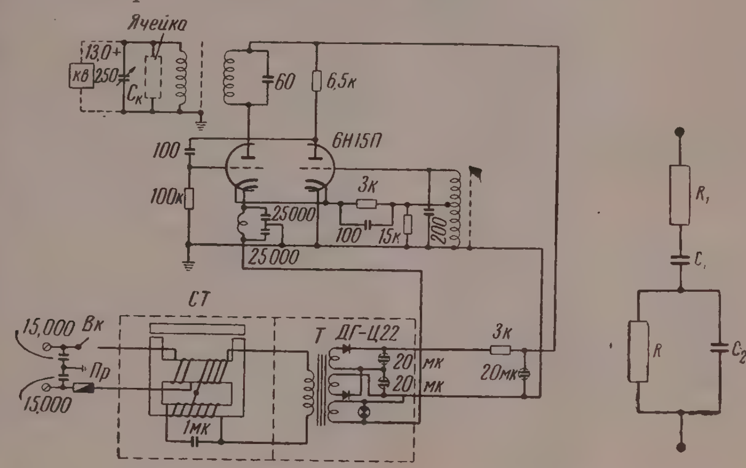


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Принципиальная схема устройства для измерения электропровод-
ности по активной высокочастотной составляющей безэлектродным
способом

Рис. 4. Эквивалентная схема емкостной ячейки с ограничительным
сопротивлением

Не всегда приходится пользоваться очень высокими частотами, по-
этому надо учитывать возможность попадания в область за максимумом.
Чтобы исключить это, предлагается последовательно с ячейкой подсоеди-
нить угольное или керамическое безындукционное сопротивление R_1,
которое ограничивает предел измерения проводимости до значений, не
превосходящих $(1/R)_{макс}$. Величина R_1 находится из рассмотрения
выражения для активной составляющей последовательной эквивалентной
схемы (рис. 1, *б*):

$$R_3 = \frac{R}{1 + \omega^2 C_2^2 R^2}. \tag{7}$$

Дифференцируя уравнение (7) и приравнивая полученное выражение
к нулю, имеем

$$R_{1,\text{макс}} = \frac{1}{\omega \cdot C_2}. \tag{8}$$

Сопротивление R_1 целесообразно выбирать близким к значению $R_{1,\text{макс}}$,
так как при этом полностью исключается заход в область за максимумом
и на криволинейный участок характеристики.

С подключением последовательно с ячейкой сопротивления R_1 умень-
шается предел измерения $1/R$ и чувствительность. Предел и чувствитель-
ность увеличиваются, если предусмотреть ступенчатое отклонение R_1.

Эквивалентная схема с ограничительным сопротивлением примет вид показанный на рис. 4, откуда вытекает, что если $R = 0$ или близко к нулю активная составляющая полной проводимости будет

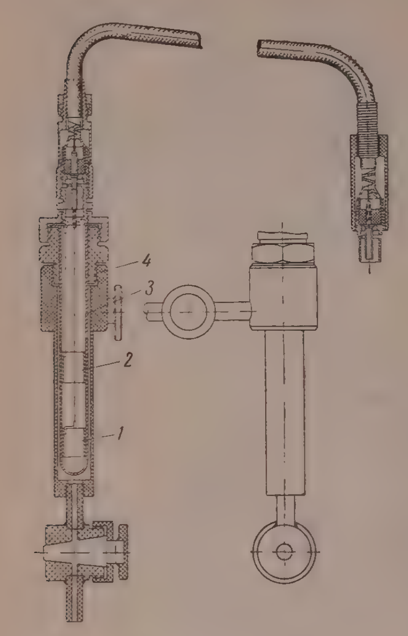


Рис. 5. Модель проточной ячейки

$$g_{1,\,\text{макс}} = \frac{\omega^2 C_1^2 R_1}{1 + \omega^2 C_1^2 \cdot R_1^2}. \qquad (9)$$

Подставляя в уравнение (9) значение $R_1 = 1/\omega C_2$, получим

$$g_{1,\,\text{макс}} = \omega \cdot \frac{C_1^2 C_2}{C_1 + C_2}. \qquad (10)$$

Верхний предел измерения $1/R$ находится на основании рис. 4 по полной проводимости приравниванием ее активной составляющей $g_{1\text{макс}}$ из (10).

Для определения значения C_1 ячейку погружают в ртуть или в раствор с весьма хорошей проводимостью и отмечают $C_{\text{к}1}$ с отключенной ячейкой и $C_{\text{к}2}$ с подключенной ячейкой при резонансе измерительного контура (рис. 3). По разности этих значений находится C_1.

Для определения значения C_2 ячейку погружают в анализируемый раствор и так же, настраивая измерительный контур в резонанс, отмечают значение $C_{\text{к}} = C_4$ (см. схему рис. 1,*в*):

$$C_4 = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}, \qquad (11)$$

откуда

$$C_2 = \frac{C_4 C_1}{C_1 - C_4}. \qquad (12)$$

Метод определения $1/R$ может быть применен при осуществлении непрерывных измерений с температурной компенсацией. Компенсирующим элементом может служить термозависимая часть ограничительного сопротивления (или вся величина R_1).

На рис. 5 показана модель проточной ячейки, электроды которой помещены внутрь баллона *3* из фторопласта-3. При измерении баллон с электродами погружается в раствор так, чтобы верхний край электрода *2* находился ниже уровня жидкости.

Раствор для анализа поступает через нижний кран сосуда *4*. В конструкции ячейки (рис. 5) выполняется неравенство $C_1 > C_2$. Поэтому градуировка ячейки может быть использована для определения электропроводности жидких сред различных растворителей, если их диэлектрические проницаемости близки.

Рис. 6. Градуировочная характеристика

На рис. 6 представлена зависимость $U = f(1/R)$, полученная при помощи растворов KCl в воде при различных концентрациях с известной

ктропроводностью. При этом применялась схема рис. 3. Точность изений в основном определяется точностью катодного вольтметра; при V она равна 1,5%.

Выводы

1. Безэлектродные методы измерения электропроводности жидкости гоминают обычные кондуктометрические методы и обладают некотоми специфическими достоинствами. К ним можно отнести отсутствие ляризации электродов, катализа и возможность вести измерения при соких температурах. При этом нет необходимости использовать в катве электродов платину и платинирование.

2. Безэлектродные методы целесообразно использовать, когда придится иметь дело с агрессивными жидкостями, при измерении электроводности в проточных системах.

3. При измерении электропроводности с применением сравнительно ысоких частот необходимо учитывать наличие максимума на кривой = $f(1/R)$. Чтобы не заходить за пределы максимума, последовательно ячейкой необходимо включать ограничительное сопротивление, способ еделения которого описан выше.

4. Безэлектродные методы позволяют осуществить без особой затраты мени и средств непосредственное показание без участия оператора и тему автоматического регулирования, например при дозировке какогобо из жидких продуктов двухкомпонентной системы, если концентраи одного из них изменяется. Это имеет большое значение при осуществнии контроля и автоматизации химических производств.

5. Предлагаемый метод можно применить для определения электроводности любых растворов на различных частотах: он позволяет изуь природу жидкостей, используя явление релаксации.

Государственный институт
прикладной химии

Поступила
24.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

F. Klutke, ATM, 98, 3514, 1950.
M. Salamon, P. Svitok, Chem. prumysl., № 1, 10, 1956.
S. H. Gupta, G. J. Hills, J. Scient, Instrum., 33, 313, 1956.
П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИИЛ, М., 1957.
А. М. Бонч-Бруевич, Применение электронных ламп в экспериментальной физике, Гостехиздат, М., 1956, стр. 35—47.

ELECTRODELESS HIGH-FREQUENCY MEASUREMENT OF SOLUTION OF ELECTROCONDUCTIVITIES

S. V. Usikov (Leningrad)

Summary

A new method of measuring the electroconductivities of liquid media from the active ductivities ratio determined at high frequencies without the use of electrodes has been eloped. In relation to this a technique has been proposed for measuring the limiting istance.

The method permits investigation into the electroconductivity of liquids at different quencies.

The nature of the change in high frequency electroconductivity g obtained by the w method from the low frequency conductivity has been ascertained.

The electrical scheme of the apparatus as well as the model of a flow cell have been eloped.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ФАЗОВОЕ И ОБЪЕМНОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ АЦЕТИЛЕНА В АЦЕТОНЕ*

Д. С. Циклис, А. Н. Кофман и Л. И. Шендерей

Из литературы известно, что ацетон при низких температурах раств|ряет значительные количества ацетилена. Однако существующие литера|турные данные [1,2] разноречивы. Данных же об объемном поведении ац|тоновых растворов ацетилена в литературе мы не нашли **. С цель| получения этих сведений*** и была поставлена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Растворимость ацетилена в ацетоне определяли статическим методом, измеря| общее давление над раствором ацетилена в ацетоне при определенной температуре | известной концентрации раствора. Для исследования была применена установ| (рис. 1), состоявшая из пробирки *1* с градуированной нижней частью для измерен| объема раствора и кран-шлифом *2*, стеклянного манометра *3*, служившего нуль-пр|бором, приемника *4*, ртутного манометра *5* и дозирующей колбы *6*.

Принцип метода заключается в том, что в пробирку *1*, в градуированной част| которой находится определенное количество ацетона, впускают ацетилен из калибр|ванной колбы *6*, давление и температура газа в которой известны. Измерив давлен| в колбе *6* после выпуска из нее ацетилена, можно подсчитать, сколько ацетилен| вышло из колбы. Перемешав содержимое пробирки мешалкой *7*, добиваются уст|новления равновесия и измеряют давление в системе, определяя, какому общем| давлению соответствует данная концентрация ацетилена в ацетоне.

Процедура опыта состоит в том, что пробирку *1* с находящимся в ней определенны| количеством ацетона закрывают кран-шлифом и устанавливают трехходовой кран | в положение, когда полость пробирки соединена с вакуум-насосом.

Затем подставляют под пробирку *1* прозрачный сосуд Дьюара, в котором находи|ся смесь ацетона с твердой углекислотой, имеющая температуру —80° С, и охлажда| ацетон. Давление пара ацетона при этой температуре составляет ~0,3 *мм* рт. ст| это обстоятельство позволяет откачать вакуум-насосом воздух, находящийся в систем|

Кран-шлиф перекрывают и через прозрачную полосу в сосуде Дьюара измеря| объем ацетона при —80° С. Пробирка градуирована с точностью до 0,02 *см*³, и отсч| объема можно произвести с точностью до 0,01 *см*³. Устанавливают кран *8* в положение | а кран *9* в положение ⊢ и измеряют стеклянным манометром**** давление в колбе | Для этой цели осторожно открывают кран, соединяющий колбу *6* с установкой, и | мере движения светового пятна впускают в приемник *4* воздух, давление которо| уравновешивает давление в полости манометра.

Далее поворачивают кран *9* в положение ⊤ и соединяют полость пробирки толь| с дугой манометра. Теперь, манипулируя краном на колбе *6* и кран-шлифом, начина| выпускать газ в пробирку, перемешивая ее содержимое магнитной мешалкой. Сле| за световым пятном, регулируют подачу ацетилена и наблюдают за давлением в пр|бирке. После того как растворение ацетилена закончится, отмечают давление в проби|ке, поворотом крана *9* в положение ⊢ соединяют колбу *6* с манометром и измеря| давление ацетилена в колбе. Зная давление в колбе *6* до и после выпуска ацетиле| можно подсчитать, сколько ацетилена вышло из колбы.

Затем закрывают кран *17*, переключают кран *8* в положение ⊤ и откачивают ац|тилен из трубок установки и дуги манометра сначала водоструйным, а затем ваку|насосом. Откачку производят для удаления инертных газов из дуги манометра. Пр|мененный нами ацетилен содержал до 0,5% воздуха. Воздух растворяется в ацето|

---

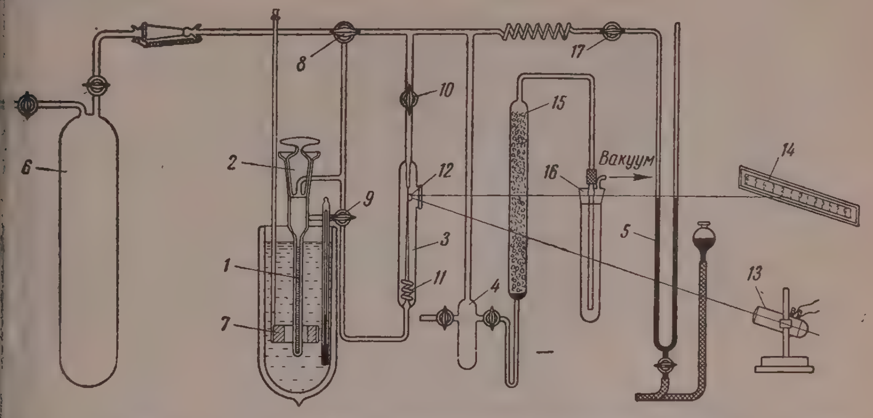
* В выполнении экспериментальной части работы принимали участие Г. С. Че|касова и Л. Ф. Абрамова (НИАТ).

** В работе [3] есть только указание на то, что такие данные получены.

*** По предложению Ю. В. Далаго и Г. Ф. Чепелюгина.

**** Конструкция стеклянного манометра и методика работы с ним были описан| в нашей предыдущей работе [4].

чительно хуже ацетилена, и в процессе опыта происходит накопление воздуха азовой фазе. Емкость дуги манометра и соединяющих трубок равна ~ 10 $см^3$. При творении в ацетоне 100 $см^3$ ацетилена в дуге остается $\sim 0{,}5$ $см^3$ воздуха, что соста- уже 5% объема дуги. Вследствие этого давление ацетилена в пробирке будет изме- ко неправильно.



с. 1. Установка для определения растворимости ацетилена в ацетоне и объемов створов: *1* — пробирка; *2* — кран-шлиф; *3* — стеклянный манометр; *4* — приемник; – ртутный манометр; *6* — дозирующая колба; *7* — мешалка; *8*, *9*, *10* и *17* — краны; — пружина; *12* — зеркальце; *13* — осветитель; *14* — шкала; *15* — осушитель; *16* — ловушка

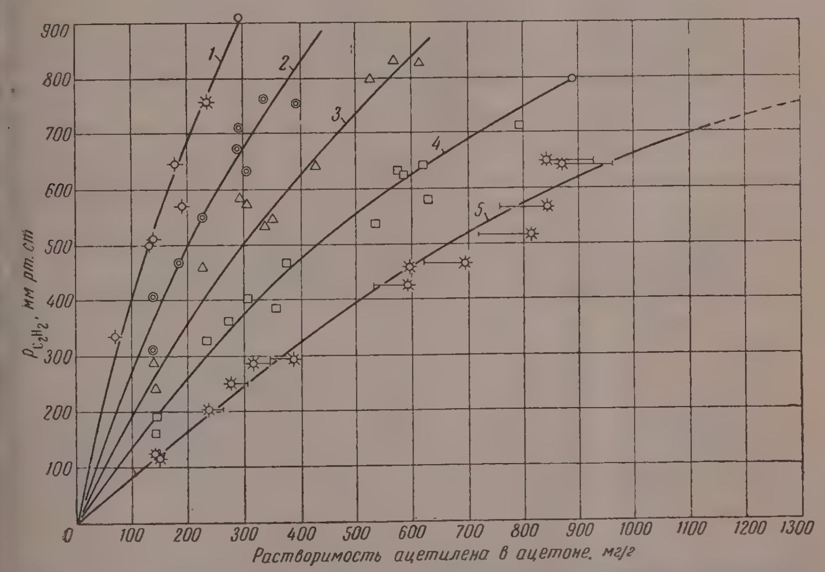


Рис. 2. Растворимость ацетилена в ацетоне, *мг/г* при различных температурах: *1*—(—40°); *2*—(—50°); *3*—(—60°); *4*—(—70°) и *5*—(—80° С)

После откачки вновь впускают ацетилен из колбы *6* в трубки и дугу манометра давления, равного давлению в пробирке, и соединяют пробирку с дугой манометра. нова перемешивают содержимое пробирки. Давление в пробирке несколько умень- ается вследствие дополнительного растворения ацетилена из свежей порции газа, оданного в дугу. Повторение этой процедуры, как показал опыт, уже не приводило дальнейшему изменению давления.

Далее измеряют конечное давление в пробирке и объем раствора. Затем устанав- ивают более высокую температуру и вновь измеряют давление в пробирке и объем аствора и продолжают изменять температуру до тех пор, пока давление ацетилена не

достигнет атмосферного давления. Температуру в сосуде Дьюара поддерживали с точностью до ±0,5° С и измеряли трехспайной медь-константановой термопарой, калиброванной по точкам замерзания чистых четыреххлористого углерода (—22,6° С) и изоамилового спирта (—117,2° С), а также проверенной по образцовому термометру.

Количество ацетилена, находящегося в газовой фазе, нетрудно вычислить, зная емкость пробирки *1* и дуги манометра и объем раствора при данной температуре. Поправку на понижение давления пара ацетона над раствором не вводили, так как даже при —40° С давление пара ацетона равно всего 5 *мм* рт. ст.

Для исследования был применен ацетон, осушенный алюмогелем и дважды перегнанный. Удельный вес его при 20° равен 0,7913. Баллонный ацетилен растворяли в охлажденном до —60° С ацетоне. Затем ацетон немного отепляли и выпускали выделившийся ацетилен в атмосферу, чтобы вместе с этими порциями ацетилена отдуть малорастворимые в ацетоне газы. Чистый ацетилен собирали в колбу *6*, пропустив его предварительно через активированный уголь для улавливания паров ацетона.

Для смазывания кранов установки была применена специальная смазка, нерастворимая в ацетоне.

На описанной установке были получены данные, приведенные на рис. 2.

На рис. 2 нанесены (на изотерме — 80° С) пределы погрешности определения, равные 10%. В этих пределах точки укладываются на плавную кривую. При более высоких температурах точность измерений больше.

Обсуждение результатов

Ф а з о в ы е р а в н о в е с и я. Для обработки результатов мы воспользовались известным соотношением [5]

$$\lg \frac{P_2}{N_2} = \lg K - \beta (1 - N_1^2), \quad (1)$$

где $\beta = A/2.303RT$; A — коэффициент, K — коэффициент Генри, N_1 и N_2 мольные доли растворителя и растворенного вещества, а P_2— парциальное давление последнего над раствором.

Это выражение справедливо в случае разбавленных растворов неэлектролитов, газовая фаза которых ведет себя, как идеальный газ. Отложив на графике $\lg \frac{P_2}{N_2}$ против $1—N_1^2$ мы получили рис. 3, из которого видно, что точки удовлетворительно легли на прямые линии. В табл. 1 приведены вычисленные по наклону прямых значения $\lg K$, β и A для разных температур.

Таблица 1

Значения $\lg K$, β и A ацетилена, растворенного в ацетоне

Величина	—40	—50	—60	—70	—80° С
K, *мм* рт. ст.	2160	1390	950	580	250
β, мольн. доля	0,031	0,140	0,201	0,336	0,625
A, *см³/ат*	1360	5900	8060	12900	22800

По температурной зависимости коэффициента Генри

$$\lg K = 7.82 - 1034 / T$$

можно вычислить теплоту перехода $C_2H_2[г] = C_2H_2$ (бесконечно разбавленный раствор ацетилена в ацетоне):

$$(\overline{H}_2 - H_2^*) = -4700 \text{ кал / моль},$$

где $\overline{H}_2$— парциальное мольное теплосодержание ацетилена при $N_2 \to 0$, а H_2^* мольное теплосодержание при бесконечно большом объеме.

О б ъ е м н ы е с о о т н о ш е н и я. Из учения о парциальных мольных величинах [6] следует, что

$$v = v_1^0 N_1 + (\overline{v}_2 - a) N_2 + a N_1 N_2, \quad (2)$$

: N_2 — мольная доля растворенного вещества, $\overline{v}_2$ — его парциальный льный объем, когда $N_2 = 0$, a — коэффициент. Если это уравнение соблюдается во всей области концентраций от $N_2 = 0$ до $N_2 = 1$, то $\overline{v}_2 - a = v_2^0$ и

$$v = v_1^0 N_1 + v_0^2 N_2 + a_1 N_1 N_2, \qquad (3)$$

где v_2^0 — мольный объем жидкого ацетилена [7].

Представим уравнение (2) в форме

$$\frac{v - v_1^\circ N_1}{N_2} = (\overline{v}_2 - a) + aN_1. \qquad (4)$$

Откладывая на графике $\frac{v - v_1^0 N_1}{N_2}$ против

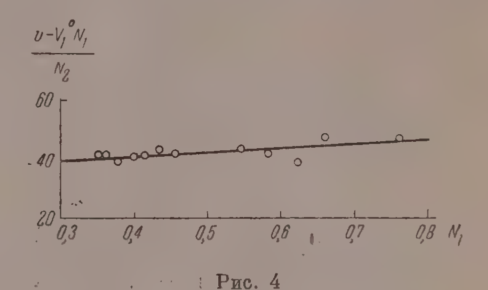


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Прямые в координатах $\lg \frac{P_2}{N_2} - (1 - N_2^2)$ при различных температурах: 1 — (—40°); 2 — (—50°); 3 — (—60°); 4 — (—70°); 5 — (—80° С)

Рис. 4. Прямая в координатах $\frac{v - v_1^0 N_1}{N_2} - N_1$ при —70°

, мы, при правильности перечисленных допущений, должны получить ямую линию (рис. 4).* Экспериментальные данные, полученные нами казывают, что с ростом концентрации ацетилена в растворе значитель- возрастает объем раствора. Так при —80° С и концентрации ацетина в растворе 60 вес. %, объем раствора в три раза больше объема, ятого ацетона (табл. 2).

Таблица 2

Изменение объема раствора ацетилена

Вес. % ацетилена в растворе	—40	—50	—60	—70	—80° С
5	1,090	1,080	1,079	1,085	1,075
10	1,190	1,175	1,069	1,176	1,165
15	1,282	1,272	1,268	1,267	1,255
20	1,388	1,253	1,369	1,376	1,368
25	1,490	1,498	1,557	1,495	1,482
30		1,520	1,605	1,620	1,615
40		1,930	2,230	1,940	1,960
50				2,478	2,410
60					3,070

* Исследованные растворы ацетилена в ацетоне настолько концентрированы, что впадение вычисленных по уравнению Кричевского — Ильинского и экспериментальх данных (фазовых и объемных) во многом, по-видимому, случайно.

Такое увеличение объема сравнимо с увеличением объема при смешении ацетона с жидким ацетиленом. При атмосферном давлении и —80° в 1 *г* ацетона растворяется 1,3 *г* ацетилена. Удельный объем ацетона при —80° С равен 1,12 *см³/г*. Удельный объем жидкого ацетилена [8] при —83° С равен 1,77 *см³/г*. Тогда общий объем

$$v = 1{,}12 + 1{,}77 \cdot 1{,}3 = 3{,}42 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Увеличение объема равно 3,42 : 1,12 = 3,05. Следует ожидать, что при —80° С и более высоких давлениях жидкий ацетилен будет смешиваться с ацетоном во всех отношениях.

Полученные нами прямые (рис. 3) могут служить для интерполяции полученных данных. Что же касается уверенной экстраполяции, то она возможна в том случае, если зависимость (2) правильна во всем интервале концентраций от $N_2 = 0$ до $N_2 = 1$. При этом прямая должна пересечь ординату $1 - N_1 = 1$, т. е. при $N_2 = 1$ в точке, где значение $\lg \frac{P_2}{N_2}$ равно значению давления пара жидкого ацетилена при данной температуре. При —80° С прямая пересекает ординату в точке, где $\lg \frac{P_2}{N_2} = 3{,}02$ или $P_2 = 1065$ *мм* рт. ст. Давление насыщенного пара чистого ацетилена при —80° С равно 1000 *мм* рт. ст. Совпадение этих значений позволяет экстраполировать данные по растворимости ацетилена до более высоких давлений (табл. 3).

Таблица 3

Растворимость ацетилена в ацетоне при —80° С, мольная доля × 10²

P, ацет., *мм* рт. ст.	776	889	1040	1240	1530
$N_2 \cdot 10^2$	77,6	80,0	82,7	85,8	90,0

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность И. Р. Кричевскому за внимание к работе и ценные советы.

Выводы

1. Измерена растворимость ацетилена в ацетоне при температурах —40, —50, —60, —70, —80° С и давлениях до атмосферного.
2. Показано, что растворимость ацетилена в ацетоне может быть передана уравнением И. Р. Кричевского — А. А. Ильинской. Вычислена теплота растворения ацетилена в ацетоне.
3. Измерены объемы растворов ацетилена в ацетоне.

Поступила
26.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Brameld, N. T. Clark, J. Soc. Chem. Ind. 56, 58, 1946.
2. A. N. Clark, J. de la Soudre, 42, 80, 1952.
3. P. Hollemann, R. Hasselman, Chem.-ind.-Techn., 25, 466, 1953.
4. Д. С. Циклис и Г. М. Светлова. Ж. физ. химии, 32, 1476, 1958.
5. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, ГХИ, 1952.
6. И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская, Ж. физ. химии, 19, 621, 1945.
7. Е. В. Бирон, ЖРФ-ХО, ч. хим., 41, 569, 1909 (цитировано по [5]).
8. И. И. Стрижевский и А. С. Фалькевич, Производство ацетилена из карбида кальция, ГИХЛ, 1949.

PHASE AND VOLUMETRIC BEHAVIOR OF SOLUTIONS OF ACETYLENE IN ACETONE

D. S. Tsiklis, A. N. Kofman and *L. I. Shenderei (Moscow)*

Summary

The solubility of acetylene in acetone has been measured at temperatures ranging from —40 to —80° C and pressures up to 1 atm. The volumes of the solutions under these conditions have been measured. It has been shown that the solubility may be expressed by the Krichevskiĭ—Ilyinskaya equation. The heats of solution of acetylene in acetone have been calculated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 9

[В]НУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

[I]V. НИТРОАНИЛИНЫ И ИХ N-МЕТИЛ- И N,N-ДИМЕТИЛПРОИЗВОДНЫЕ

А. Е. Луцкий и Б. П. Кондратенко

Наличие в молекуле *о*-нитроанилина, как и у его аналогов — 1,2-,1-нитронафтиламинов, внутримолекулярной водородной связи с учас-м водорода N—H группы:

O O
N H
—N
H

:одит свое проявление как в макрофизических свойствах [1], так и в ктрах поглощения в ближнем ультрафиолете [2] и инфракрасной облас- [3]. Как было показано ранее [4], в случае замещенных фенола с такого ;а связью вследствие образования при этом цис-конфигурации имеет то: а) аномальное снижение дипольного момента молекулы сравни-ьно с таковым у параизомера и, в отличие от последнего, б) снижение иента сравнительно с рассчитанным при условии свободного вращения взаимодействующих групп, в) почти неизменное его значение сравни-ьно с исходным, не содержащим гидроксила замещенным бензола; резкое увеличение момента при переходе к эфиру и д) незначительный случае прочной внутримолекулярной водородной связи диоксановый фект. Представляет интерес выяснить характер влияния такого рода изи с участием N—H группы на особенности дипольных моментов за-щенных анилина. В связи с этим были измерены при 25° значения электрической проницаемости $\varepsilon_{1,2}$ и плотности $d_{1,2}$ анилина, метиланилина и диметиланилина и их *о*-, *м*- и *п*-нитрозамещенных в бензоле и ди-сане в качестве растворителей. Синтез некоторых из изученных веществ, истка всех веществ и растворителей, методика измерения $\varepsilon_{1,2}$ и $d_{1,2}$ иведены в [5], а результаты измерений— в табл. 1 и 2. Рассчитанные зна-ния $P_{2\infty}$, как и значения P_{e+a} и $\mu \cdot 10^{18}$ даны в табл. 3. Там же приве-ны имеющиеся литературные данные для дипольных моментов некото-х из изученных нами веществ, а также значения моментов, рассчитанные формуле Фукса [6] при условии свободного вращения функциональных упп в молекуле. При этом для амино- и диметиламиногрупп приняты ачения углов наклона их момента к кольцу соответственно 47 и 33°], а для метиламиногруппы — приближенное значение 40°, что оправ-вается близостью рассчитанного по указанной формуле момента с блюдаемым в случае, например, *м*-N-метиламинотолуола. При расчете р принималось, что $P_{e+a} = 1{,}05\ MR_D$, а молярная рефракция MR_D я *м*- и *п*-нитроанилинов в диоксане, несколько более повышенной, чем бензоле [8].

Как следует из табл. 3, литературные данные для моментов некоторых изученных веществ колеблются в весьма широком интервале. Получен-ие нами значения моментов анилина в бензоле и диоксане почти совпа-

Таблица 1

$d_{1,2}$ и $\varepsilon_{1,2}$ растворов в бензоле

Соединение	Мол. %	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	Соединение	Мол. %	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$
Анилин	0,0868	0,87374	2,2765	*м*-Нитрометиланилин	0,0511	0,87389	2,2971
	0,2682	0,87404	2,2828		0,0928	0,57408	2,3122
	0,5319	0,87446	2,2918		0,1314	0,87224	2,3280
	0,6994	0,87473	2,2935		0,1824	0,87440	2,3484
	0,9039	0,87505	2,3045		0,2384	0,87464	2,3698
	1,1302	0,87540	2,3124				
о-Нитроанилин	0,0203	0,87349	2,2796	*п*-Нитрометиланилин	0,0154	0,87369	2,2834
	0,0437	0,87363	2,2859		0,0274	0,87377	2,2907
	0,0630	0,87374	2,2912		0,0404	0,87385	2,2994
	0,0885	0,87390	2,2971		0,0517	0,87393	2,3068
	0,1120	0,87402	2,3048		0,0661	0,87401	2,3150
м-Нитроанилин	0,0312	0,87373	2,2856	Диметиланилин	0,0315	0,87365	2,2750
	0,0565	0,87389	2,2923		0,0778	0,87369	2,2768
	0,0892	0,87408	2,3042		0,1713	0,87379	2,2802
	0,1169	0,87427	2,3119		0,2623	0,87391	2,2836
	0,1612	0,87454	2,3271		0,4513	0,87412	0,2905
					0,6069	0,87432	2,2942
п-Нитроанилин	0,0106	0,87345	2,2803	*о*-Нитродиметиланилин	0,0490	0,87416	2,2848
	0,0299	0,87353	2,2911		0,0983	0,87447	2,2965
	0,0534	0,87369	2,3035		0,1493	0,87472	2,3088
	0,0717	0,87376	2,3144		0,1971	0,87499	2,3202
	0,0930	0,87390	2,3266		0,2472	0,87523	2,3325
Метиланилин	0,1451	0,87372	2,2806	*м*-Нитродиметиланилин	0,0656	0,87401	2,2993
	0,2478	0,87389	2,2852		0,1108	0,87425	2,3172
	0,3593	0,87405	2,2898		0,1807	0,87461	2,3446
	0,4708	0,87424	2,2940		0,2343	0,86489	2,3651
	0,5698	0,87439	2,2974		0,3009	0,87521	2,3918
о-Нитрометиланилин	0,0328	0,87358	2,2817	*п*-Нитродиметиланилин	0,0228	0,87371	2,2893
	0,0495	0,87368	2,2865		0,0516	0,87389	2,3093
	0,0736	0,87382	2,2932		0,0830	0,87408	2,3321
	0,0973	0,87395	2,2997		0,1150	0,87428	2,3531
	0,1194	0,87406	2,3059		0,1600	0,87450	2,3868
	0,1398	0,87417	2,3115				

дают (при учете и P_a) с результатами наиболее тщательных измерений в работе [9], а в диоксане заметно понижено сравнительно с приведенным в [10]. Лишь при измерениях с весьма низкими концентрациями получались значения (1,85 D), близкие к данным последних. Для *о*-нитроанилина в бензоле более справедливо значение момента, ранее приведенное в работе [11]; для *п*-нитроанилина же его данные (7,1 D) не подтверждаются, и более верным является значение 6,3—6,4 D [9, 12]. Предположение о необходимости (вследствие возможного влияния влаги при измерении $\varepsilon_{1,2}$) принять для последнего наиболее низкое из известных значение момента (6,1 D) [13] является, по-видимому, необоснованным. Для *п*-нитродиметиланилина в бензоле также справедливо более высокое из приводимых в литературе [14] значений момента.

Сопоставление значений дипольных моментов изученных соединений показывает, что *о*-нитроанилин и *о*-нитрометиланилин проявляют ряд указанных выше особенностей для дипольных моментов замещенных фенола с внутримолекулярной водородной связью. Так, эти соединения обладают аномально пониженным моментом сравнительно с его значением у их пара-изомеров, причем у первого $\Delta\mu = \mu_o - \mu_n$ в бензоле совпадает с таковым у *о*-нитрофенола (—1,92 D) [4]; сравнительно с дипольным моментом нитробензола *о*-нитроанилин и *о*-нитрометиланилин обнаруживают лишь незначительный прирост (на 0,4 D); *о*-нитрометиланилин обнаруживает, в отличие от параизомера и подобно наблюдающемуся у замещенных фенола с прочной внутримолекулярной водородной связью салицилового альдегида, *о*-оксиацетофенона и других [15] нормальный

Таблица 2

$d_{1,2}$ и $\varepsilon_{1,2}$ растворов в диоксане

единение	Мол. %	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	Соединение	Мол. %	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$
нилин	0,5166	1,02749	2,2530	*м*-Нитро-	0,0431	1,02756	2,2464
	1,0934	1,02759	2,2813	метил-	0,0834	1,02768	2,2648
	1,6607	1,02769	2,3088	анилин	0,1425	1,02788	2,2902
	2,2135	1,02777	2,3350		0,1819	1,02804	2,3082
	2,7653	1,02785	2,3621		0,2388	1,02824	2,3322
итро-	0,0258	1,02753	2,2354	*п*-Нитро-	0,0430	1,02753	2,2610
илин	0,0471	1,02765	2,2416	метил-	0,0796	1,02765	2,2889
	0,0753	1,02774	2,2511	анилин	0,1134	1,02773	2,3146
	0,1091	1,02789	2,2623		0,1541	1,02785	2,3446
	0,1446	1,02813	2,2737		0,1839	1,02793	2,3674
Нитро-	0,0207	1,02747	2,2366	Диметил-	0,5250	1,02669	2,2511
илин	0,0466	1,02754	2,2477	анилин	1,2740	1,02565	2,2814
	0,0698	1,02760	2,2572		1,9540	1,02478	2,3100
	0,0876	1,02766	2,2650		2,6230	1,02393	2,3386
	0,1111	1,02772	2,2765		3,3300	1,02297	2,3681
					3,9680	1,02213	2,3984
Нитро-	0,0199	1,02749	2,2403	*о*-Нитро-	0,0498	1,02751	2,2402
нилин	0,0440	1,02758	2,2574	диметил-	0,0990	1,02761	2,2537
	0,0547	1,02762	2,2654	анилин	0,1516	1,02773	2,2683
	0,0673	1,02767	2,2740		0,2032	1,02784	2,2828
	0,0912	1,02776	2,2907		0,2280	1,02788	2,2891
етил-	0,4900	1,02709	2,2518	*м*-Нитро-	0,0716	1,02757	2,2564
нилин	0,9710	1,02677	2,2753	диметил-	0,1394	1,02773	2,2858
	1,2270	1,02653	2,2884	анилин	0,1859	1,02783	2,3061
	1,6970	1,02629	2,3103		0,2667	1,02802	2,3382
	2,3370	1,02585	2,3405		0,3300	1,02816	2,3684
	2,8300	1,02553	2,3639				
Нитро-	0,0603	1,02761	2,2443	*п*-Нитро-	0,0735	1,02765	2,2831
етил-	0,1116	1,02772	2,2595	диметил-	0,1373	1,02789	2,3304
нилин	0,1949	1,02805	2,2813	анилин	0,2184	1,02813	2,3906
	0,2311	1,02817	2,2941		0,3195	1,02849	2,4635
	0,2707	1,02829	2,3057		0,3964	1,02873	2,5173

иоксановый эффект; *о*-нитроанилин же, обнаруживая заметное значение $\Delta\mu = \mu_д - \mu_б$ (но в два раза меньше, чем у параизомера), ведет себя одобно, например, пирокатехину, у которого лишь один из водородов частвует в образовании водородной связи внутри молекулы, а второй — вободен для возможного участия в образовании комплексов с молекулами иоксана [15].

Однако некоторые из указанных особенностей дипольных моментов мещенных фенола с внутримолекулярной водородной связью и именно особенности, касающиеся соотношения наблюдаемых и рассчитанных оментов, моментов исходного вещества и соединения, у которого водоод, участвующий в образовании водородной связи, заменен на алкильую группу, у нитроанилинов не соблюдается. Так, дипольные моменты -нитроанилина и *о*-нитрометиланилина не ниже, а выше, чем рассчитанные для свободного вращения групп, а сравнительно с *о*-нитродиметилнилином они обладают не меньшим, а большим значением момента. По-видимому, у нитроанилинов накладываются, кроме образования водородной вязи, другие формы взаимодействия функциональных групп, маскиующие проявление некоторых из наблюдаемых у соответствующих защенных фенола особенностей дипольных моментов, вызванных внутриолекулярной водородной связью. Этими возможными формами взаимоействия функциональных групп могут быть в первую очередь *п*—π-сопряжение и стерический эффект у *о*-нитродиметиламинопроизводных.

Действительно, *п*- или *п*, *п'*-дизамещенные бензола, нафталина, дифеила с нитро- и амино (диметиламино-)- группами обнаруживают наиболее начительное из всех заместителей превышение наблюдаемого момента над

Таблица 3

Значения дипольных моментов нитроанилинов

Соединение	$P_{2\infty}$ в		P_{e+a}	$\mu \cdot 10^{18}$ в		$\mu \cdot 10^{18}$ (литер.) в		$\Delta\mu = \mu_д - \mu_б$	$\Delta\mu = \mu C_6N_5NO_2NR_2$ $\mu C_6H_{11}O_2$ в C_6H_6	$\mu \cdot 10^{18}$ (рассч.) по [6]	$\Delta\mu = \mu_{набл} - \mu_{рассч}$ в C_6H_6	$\Delta\mu = \mu_о - \mu_п$ в C_6H_6	$\Delta\mu = \mu N(CH_3)_2 - \mu NH_2$ в C_6H_6
	C_6H_6	$C_4H_8O_2$		C_6H_6	$C_4H_8O_2$	C_6H_6	CHO_3						
$C_6H_5NH_2$	76,5	96,1	31,8	1,47	1,76	1,505—1,60	1,750—1,90	+0,29	-				+0,08
о-$C_6H_4(NO_2)NH_2$	437,3	493,3	39,6	4,38	4,68	4,23 —4,45	—	+0,30	+0,43	3,71	+0,67	—1,95	—0,37
м-$C_6H_4(NO_2)NH_2$	521,8	609,7	39,6	4,83	5,24	4,68 —5,00	5,22	+0,41	+0,88	4,66	+0,17	—	+0,40
п-$C_6H_4(NO_2)NH_2$	865,5	1033,8	39,6	6,33	6,92	6,13 —7,1	6,68 —6,88	+0,59	+2,38	5,06	+1,27	—	+0,63
$C_6H_5NHCH_3$	98,2	101,7	37,44	1,71	1,76	1,64 —1,77	1,83 —1,86	+0,05	—	—	—	—	—0,16
о-$C_6H_4(NO_2)NHCH_3$	438,6	454,5	45,3	4,36	4,45	—	—	+0,09	+0,41	~3,66	+0,70	—2,30	—0,35
м-$C_6H_4(NO_2)NHCH_3$	614,8	671,9	45,3	5,25	5,51	—	—	+0,26	+1,30	~4,87	+0,38	—	—0,02
п-$C_6H_4(NO_2)NHCH_3$	964,4	1122,1	45,3	6,66	7,22	—	—	+0,56	+2,71	~5,37	+1,29	—	+0,30
$C_6H_5N(CH_3)_2$	92,6	98,8	42,8	1,55	1,64	1,39 —1,61	1,63 —1,66	+0,09	—	—	—	—	—
о-$C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2$	383,2	433,5	51,3	4,01	4,30	—	—	+0,29	+0,06	3,59	+0,42	—2,95	—
м-$C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2$	617,1	645,2	51,3	5,23	5,36	—	—	+0,13	+1,28	4,81	+0,42	—	—
п-$C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2$	1052,9	1145,9	51,3	6,96	7,27	6,15 —6,95	—	+0,31	+3,01	5,31	+1,65	—	—

эсчитанным при условии свободного вращения невзаимодействующих нкциональных групп [16]. Так, например, если для $n = C_6H_4(OCH_3)X$ разнообразными X $\Delta\mu = \mu_{набл} - \mu_{рассч}$ колеблется между 0,18 и 5 D, а у $n = C_6H_4(NH_2)X$ при X=$COCH_3$, CN, $COOCH_3$ и др. от —0,54 0,75, то при X = NO_2 равно 1,3 D. Поскольку у параизомеров ледствие значительного расстояния между функциональными группами 6Å), как правило, отсутствует сколько-нибудь значительное индуквное и стерическое взаимодействие групп [17], указанное $\Delta\mu$ обычно язывают главным образом со смещением зарядов (миграцией электров) вследствие n—π-сопряжения в данном случае n-электронов азота иногруппы с π-электронами кольца и нитрогруппы, приводящее к росту ектрической асимметрии молекулы [4, 16, 18]. Подтверждением этому жет служить сравнительно малое положительное или даже отрицательзе значение $\Delta\mu$ у соответствующих метаизомеров [4, 18]. Смещение задов в молекуле паразамещенных вследствие n—π-сопряжения групп жет быть приближенно оценено по формуле:

$$C_d^2 \approx \frac{\Delta\mu}{el_d}$$

3], а полное смещение (с учетом и смещения зарядов у монозамещенных, чем свидетельствуют данные для спектров протонного магнитного резонса [19], и расчеты распределения электронного облака у монозамещених бензола по методу молекулярных орбит [20]), по формуле:

$$C_d^2 \frac{\Delta\mu + \sum_{i=1}^{2} (\mu_{C_6H_5X} - \mu_{C_nH_{2n+1}X})\, i}{el_d},$$

е $el_d = \mu_d$ — дипольному моменту при полном разделении зарядов — элементарный заряд, l_d — расстояние в ангстремах между электрондонорной и электронноакцепторной группами). Для n-нитроанилина, нитрометиланилина и n-нитродиметиланилина $el_d \approx 29D$ и C_d^2 (значения $_{6}H_5X - \mu_{C_nH_{2n+1}X}$ взяты из [21]) колеблется между 8—10%. Этот расчет вляется, естественно, сугубо приближенным, поскольку при этом не итывается изменение вследствие сопряжения степени двоесвязности — $C_{ар}$ связей и отсюда влияния на $\Delta\mu$ некоторого торможения свободго вращения групп и возможного изменения углов наклона моментов упп сравнительно с наблюдаемым у монозамещенных.

Эффект сопряжения групп наблюдается и у ортоизомеров, чем обычно объясняют некоторое возрастание момента у ортозамещенных фенола внутримолекулярной водородной связью сравнительно с рассчитанным ля *цис*-конфигурации [15]. Очевидно, у *о*-нитроанилинов, у которых меет место наложение большего, чем у других замещенных, эффекта опряжения следует ожидать наиболее заметного превышения $\mu_{набл}$ над оментом, рассчитанным для фиксированной *цис*-конфигурации, стабируемой водородной связью. Действительно, у *о*-нитроанилина и *о*-нитометиланилина $\mu_{набл}$ превосходит значения моментов *цис*-конфигураций ,3 и 3,14 D), рассчитанных по данным для моментов связей и углов ежду ними, приведенными в [7, 4] на 1 и 1,2 D. Этим можно качественно ъяснить то, что у нитроанилинов в отличие от замещенных фенола меет место превышение, а не снижение $\mu_{набл}$ сравнительно и с рассчианным при условии свободного вращения групп.

У самых разнообразных дизамещенных бензола с электроноотталивающей и электроннопритягивающей группами (например, NO_2 и OCH_3, OCH_3 и OCH_3, CN и CH_3, J и CH_3 и другие) дипольный момент ортоизоера меньше такового параизомера на 0,2—0,7 D. Лишь при образоваии внутримолекулярной водородной связи эта разница $\mu_0 - \mu_n$ заметно озрастет и у ряда дизамещенных (например, $COOCH_3$ и NH_2, NO_2 и OH,

$COCH_3$ и NH_2 и другие) достигает значения — 2,3—2,4 D. Еще боле высокое отрицательное значение $\Delta\mu = \mu_0 - \mu_n$ (—2,95 D) у нитроди метиланилинов вызвано, по-видимому, наложением стерического эффек та, приводящего к отклонению от копланарности с кольцом функционалы ных групп и уменьшению степени их n—π-сопряжения [9]. Дипольны момент молекул o-нитродиметиланилина оказывается равным таковом у незамещенного нитробензола (4,01 и 3,95 D). Этот эффект выхода и копланарности находит свое проявление и в том, что дипольный момен многих ортозамещенных анилина, например o-толуидина, o-аминостиль бена и других при переходе к их диметиламинопроизводным не расте или почти не изменяется, как у их мета- и параизомеров, а наоборот, за метно снижается на 0,4—0,7 D [9, 16, 22]. Это же имеет место и у нитро анилинов, у которых в случае ортоизомера переход $NH_2 \rightarrow N(CH_3)_2$ умень шает момент на 0,37 D, а у мета- и пара- вызывает рост на 0,4—0,6 D Наложением эффекта отклонения функциональных групп от копланар ности с кольцом можно, очевидно, объяснить и тот факт, что, в отличи от соответствующих замещенных фенола, замещение водородов, участвую щих в образовании внутримолекулярной водородной связи на метильны группы вызывает у o-нитроанилина или o-нитрометиланилина не рост мо мента, а некоторое его снижение.

В отличие от других растворителей с тем же значением диэлектриче ской проницаемости, диоксан вызывает заметный рост дипольного мо мента у ароматических и гетероциклических аминов и иминов сравнитель но с его значением в бензольном растворе [23, 12, 9]. Кроме o-нитрометил анилина, все изученные нами нитрозамещенные анилина и метиланили на также обнаруживают заметное положительное $\Delta\mu = \mu_д - \mu_б$ причем особенно высокое — у параизомеров. Лишь для метиланилин полученное нами значение $\Delta\mu = \mu_д - \mu_б$ заметно понижено сравни тельно с приведенными в литературе. Аномальное значение указанного $\Delta\mu$ у рассматриваемых соединений, как и в случае фенола, нафтола и их замещенных, объясняют образованием комплексов с молекулами ди оксана за счет водородных связей, причем эффект этого комплексообра зования предполагается заметным лишь при условии наличия в молекул условий для сопряжения групп и в тем большей мере, чем более склонни функциональные группы к сопряжению [12, 8, 24]. Однако полученны нами значения $\Delta\mu = \mu_д - \mu_б$ в случае $м$-нитроанилина и $м$-нитрометил анилина, как и некоторые литературные данные [8], показывают, что и у метаизомеров наблюдается хотя и более низкий, чем у пара-, но все ж аномальный рост момента в диоксане сравнительно с бензолом. Очевидно размер прироста момента в диоксане при образовании комплексов опре деляется не только эффектом сопряжения групп, но и степенью их индук тивного взаимодействия.

В отличие от диметиланилина и имеющихся данных для n-диметил аминобензальдегида и 2, 4, 6-трибромдиметиланилина изученные o- и n нитродиметиланилины также обнаруживают заметный диоксановый эф фект (хотя и меньший, чем соответствующие амино- и иминосоединения) Следует отметить, что такого рода аномальный эффект диоксана был об наружен у n-нитродиметиланилина и при изучении спектров поглощени в ближнем ультрафиолете [25]. По-видимому, аномальный эффект диок сана может быть вызван не только образованием комплексов за счет водо родной связи. Возможно, что причиной такого рода влияния диоксан может быть и определенная ориентация молекул компонентов смеси способствующая возникновению заметных индуцированных диполей.

Выводы

1. Определены значения дипольных моментов анилина, метиланилина диметиланилина и их орто-, мета- и пара-нитрозамещенных в бензоле и диоксане при 25°.

2. Установлены особенности влияния внутримолекулярной водородной ізи на дипольные моменты *о*-нитроанилина и *о*-нитрометиланилина.

3. Аномальный диоксановый эффект может быть вызван как образова-ем комплексов за счет водородных связей, так и индуцированием дипо-й при взаимной ориентации молекул диоксана и растворенного веще-за. Размер диоксанового эффекта определяется не только возможностью степенью сопряжения групп, но и индуктивным их взаимодействием.

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
26.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

N. Sidgwick, W. Dash, J. Chem. Soc., 2586, 1922; А. Е. Луцкий, Ж. общ. химии, 26, 2295, 1956.
R. Morton, A. McGookin, J. Chem. Soc., 901, 1934; А. Е. Луцкий, В. Т. Алексеева, Ж. общ. химии, 29, 3004, 1959.
O. Wulf, U. Liddel, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1464, 1935; D. Hathway, M. Flett, Trans. Faraday Soc., 45, 818, 1945.
А. Е. Луцкий, Ж. физ. химии, 23, 361, 1949; А. Е. Луцкий, Л. А. Кочергина, Ж. физ. химии, 33, 174, 1959; А. Е. Луцкий, Б. П. Кондратенко, Ж. общ. химии, 29, 2073, 1959.
Б. П. Кондратенко, Дипольные моменты нитроанилинов, Диссертация, Б-ка Харьков. полит. ин-та, гл. 1, 1958.
O. Fuchs, Z. phys. Chem., B. 14, 339, 1931.
А. Е. Луцкий, В. В. Дорофеев, Ж. физ. химии, 33, 331, 1959.
J. Smith, S. Walshaw, J. Chem. Soc., 3217, 1957.
A. Few, J. Smith. J. Chem. Soc., 753, 2663, 2781, 1949; C. LeFèvre, R. Le Fèvre, J. Chem. Soc., 1130, 1936; R. Le Fèvre, W. Roberts, B. Smyth, J. Chem. Soc. 902, 1949.
W. Kumler, J. Halverstadt, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2182, 1941.
Trans. Faraday Soc., 30, XXII, 1934 (таблица дипольных моментов).
L. Tiganik, Z. phys. Chem., B. 14, 135, 1931; B. Curran, G. Estock. J. Amer. Chem. Soc., 72, 4575, 1950.
F. Moll, E. Lippert. Z. Elektrochem., 58, 858, 1954.
E. Hertel, H. Luhrman, Z. phys. Chem., B. 44, 261, 1939.
B. Currant, et. al. J. Amer. Chem. Soc., 65, 607, 1943, 67, 1835, 1945; 69, 1134, 1947.
П. Дебай, Полярные молекулы, ГНТИ, Москва, 1931, стр. 85—86; R. Marsden, L. Sutton, J. Chem. Soc., 599, 1936; E. Hertel, F. Lebok. Z. phys. Chem., B. 47, 315, 1940; N. Leonard, L. Sutton, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1564, 1948; K. Everard, L. Sutton, J. Chem. Soc., 2826, 1951.
A. Weissberger, Journ. Organ. Chem., 2, 246, 1937.
M. Rogers, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3681, 1955. M. Rogers, G. Barrow, F. Bordwell, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1790, 1956.
P. Corio, B. Dailly, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3043, 1956.
S. Nagakura, J. Tanaka, J. Chem. Phys., 22, 239, 1954; J. Roberts, D. Semenow, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3152, 1955.
L. Sutton, Proc. Roy. Soc., A133, 668, 1931.
J. Fischer, Chem. Abstrs., 45, 2278, 1951.
Nature, 165, 239, 1950; K. Everard, L. Kumer, L. Sutton, J. Chem. Soc., 2807, 1951.
В. Г. Васильев, Я. К. Сыркин, Acta phys. Chim. URSS, 14, 414, 1941,— Ж. физ. химии, 15, 254, 1941; L. Short, J. Chem. Soc., 4584, 1952.
J. Smith, J. Chem. Soc., 109, 1953.
W. Kumler, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1184, 1946.

..TRAMOLECULAR HYDROGEN BONDS AND THE DIPOLE MOMENTS OF ORGANIC COMPOUNDS

V. NITROANILINES AND THEIR N-METHYL-AND N, N-DIMETHYL DERIVATIVES

***A. E. Lutskii* and *B. P. Kondratenko* (*Kharkov*)**

Summary

The results of determinations of the dipole moments of aniline, methylaniline, dime-..ylaniline and their ortho, meta and para derivatives in benzene and dioxane have been ..esented. The effect has been examined on the dipole moment of intramolecular ..ydrogen bonds, mutual disposition of the functional groups of the molecule, substi-..ition of benzene for dioxane as solvent, etc. The anomalous dioxane effect may be ..e result not only of the formation of complexes due to hydrogen bonding, but of ..duction of dipoles on orientation of the molecules. The magnitude of the dioxane ..fect is determined not only by the possibility and degree of conjugation of the groups, ..ut by their inductive interaction.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕРМАНИЯ С ЦИНКОМ

Г. Ф. Воронин и А. М. Евсеев

Германий благодаря своим электрофизическим свойствам находи широкое применение в технике. До настоящего времени в литературе н описывались термодинамические свойства сплавов этого элемента. Ис следование последних было бы полезным как для развития общих пред ставлений о природе металлических растворов, так и, например, для раз работки методов очистки германия от сопутствующих ему примесей.

Нами проведено исследование термодинамических свойств жидких твердых сплавов германий — цинк в интервале 342—466° С методом из мерения давления насыщенного пара цинка. В применении к определени активности летучего компонента сплава простой и надежный вариан этого метода, основанный на использовании весов непрерывного взвеши вания, описан нами в [1].

Экспериментальная часть

Эффузионной камерой служила тонкостенная кварцевая ампула ве сом 0,22 *г* и диаметром внутреннего отверстия около 1,4 *мм*. Для увели чения площади испарения вещества дно ампулы делалось плоским. Форм и размеры ампул обеспечивали постоянство скорости испарения во вре мени, что было проверено на чистом цинке. При помощи молибденово проволоки ампула подвешивалась к кварцевым пружинным весам чувст вительностью 47,6 *мм/г*. Платинородиевая термопара *1* помещалась внутр кварцевой трубки, изолированной от вакуумной части прибора (рис. 1) Испарившееся вещество конденсировалось в средней части прибора охлаждаемой водой; пружина весов предохраняла сьот конденсации на не паров диафрагмой *2*.

Установка откачивалась до давления $1 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. Во врем опыта температура поддерживалась постоянной при помощи трехпози ционного фотореле с точностью 1°. Скорость испарения металла измерялас по скорости сжатия пружины весов — положение конца пружины чере некоторые промежутки времени отмечалось при помощи катетометра точностью отсчета 0,005 *мм*. Для приготовления сплавов использовалис цинк 99,99% чистоты и германий 99,95%-ной чистоты. Сплавление произ водилось в вакууме в молибденовом тигле с крышкой. Состав сплаво рассчитывался с учетом испарившегося цинка и контролировался посл окончания каждого опыта по весу оставшегося германия.

В настоящей работе мы несколько изменили методику проведени эксперимента по сравнению с [1], что позволило повысить точность полу ченных результатов. Каждый опыт проводился при постоянной темпера туре до полного испарения цинка из сплава. На рис. 2 представлень экспериментальные кривые зависимости величины сжатия пружины весо ΔL от времени опыта $\Delta\tau$ для двух температур. Зная исходную навеску Zn и Ge, а также чувствительность весов, можно определить состав сплава в любой момент времени. Действительно:

$$N_{\mathrm{Ge}} = \frac{g_{\mathrm{Ge}} / M_{\mathrm{Ge}}}{(g_{\mathrm{Ge}} / M_{\mathrm{Ge}}) + (g_{\mathrm{Ge}} - x) / M_{\mathrm{Zn}}}, \quad (1)$$

е N_{Ge} — мольная доля Ge в сплаве, содержавшем в начале опыта g_{Zn} аммов Zn и g_{Ge} граммов Ge, M_{Zn} и M_{Ge} — соответствующие молекулярие веса, x — количество испарившегося цинка. (По данным [2] давление сыщенного пара Ge при температурах, при которых мы работали, очень ало, поэтому количеством испавшегося германия можно пребречь.) Очевидно, если чувствильность весов A *мм/г*, то

$$x = \frac{\Delta L}{A}. \tag{2}$$

одставив (2) в (1), получим

$$_{Ge} = \frac{g_{Ge} M_{Zn}}{g_{Ge} M_{Zn} + g_{Zn} M_{Ge} - M_{Ge} \frac{\Delta L}{A}}. \tag{3}$$

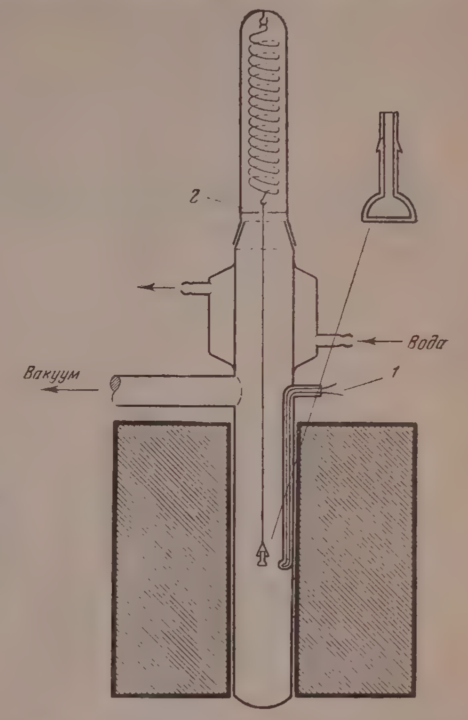


Рис. 1. Прибор для определения скорости испарения

аклон касательной, проведенной кривой $\Delta L - \Delta\tau$ в точке со значением ΔL, отвечающим данному ставу сплава, даст, очевидно, корость испарения цинка из спла- данного состава, выраженную личиной сжатия пружины весов единицу времени.

Согласно формуле Кнудсена, едует ожидать прямой пропорциональности между величиной $\left(\frac{\Delta L}{\Delta\tau}\sqrt{T}\right)$ и давлением насыщенного ара цинка. На рис. 3 представены кривые $\lg\left(\frac{\Delta L}{\Delta\tau}\sqrt{T}\right) - \frac{1}{T}$ ія Zn, где $\frac{\Delta L}{\Delta\tau}$ — скорость испания вещества, выраженная скоростью сжатия пружины весов, — абсолютная температура.

Теплота испарения чистого жидкого цинка при 435°, найденная по аклону прямой рис. 3, равна 26,9 *ккал/моль*, а твердого цинка при 380° авна 28,3 *ккал/моль*, что дает расхождение с литературными данными , 4], не превышающее 7,5%.

Температуры плавления сплавов различного состава, найденные по ашим кривым (рис. 3), хорошо соответствуют диаграмме состояния системы рманий—цинк, исследованной в [5]. (Следует указать, что в диаграмме, риведенной в статье [6], допущен ряд неточностей.)

Это указывает на то, что величины $\left(\frac{\Delta L}{\Delta\tau}\sqrt{T}\right)$ действительно пропорциональны давлению насыщенного пара цинка. Так как активность цинка в лавах равна

$$a_{Zni} = \frac{\left(\frac{\Delta L}{\Delta\tau}\sqrt{T}\right)_{Zn_i}}{\left(\frac{\Delta L}{\Delta\tau}\sqrt{T}\right)^0_{Zn}}, \tag{4}$$

е $\left(\frac{\Delta L}{\Delta\tau}\sqrt{T}\right)_{Zn_i}$ — величина, пропорциональная давлению насыщенного ара цинка в сплавах i-го состава, $\left(\frac{\Delta L}{\Delta\tau}\sqrt{T}\right)^0_{Zn}$ — то же для чистого

жидкого цинка при той же температуре, то коэффициент активности цинк[а] вычисляется по формуле:

$$\lg f_{Zn_i} = \lg\left(\frac{\Delta L}{\Delta\tau}\sqrt{T}\right)_{Zn_i} - \lg\left(\frac{\Delta L}{\Delta\tau}\sqrt{T}\right)^0_{Zn} - \lg N_{Zn}. \quad (5)$$

Затем по формулам:

$$\overline{\Delta H}_{\text{см}\,Zn_i} = 4{,}575\,\frac{\Delta \lg f_{Zn_i}}{\Delta\frac{1}{T}} \quad (6)$$

$$\overline{\Delta Z}_{\text{см}\,Zn_i} = 4{,}575\,T \lg a_{Zn_i} \quad (7)$$

вычислялись парциальные молярные теплоты смешения и изобарный по[-]тенциал смешения для цинка при температуре 435° С. Соответствующи[е]

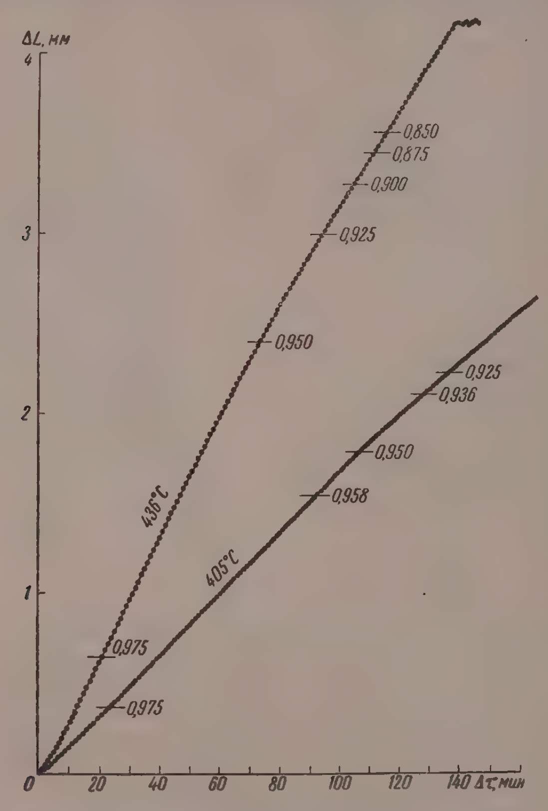


Рис. 2. Кривые испарения цинка из сплавов с меняющимся составом; указаны концентрации в молярных долях цинка

интегральные величины находились графическим интегрированием урав[-]нений Дюгема—Маргулеса:

$$\Delta H_{\text{см}_i} = N_{Ge}\int_0^{N_{Zn}} \overline{\Delta H}_{\text{см}\,Zn_i}\, d\,\frac{N_{Zn}}{N_{Ge}}, \quad (8)$$

$$\Delta Z_{\text{см}_i} = N_{Ge}\int_0^{N_{Zn}} \overline{\Delta Z}_{\text{см}\,Zn_i}\, d\,\frac{N_{Zn}}{N_{Ge}}. \quad (9)$$

и этом необходимые для интегрирования парциальные величины от $_n = 0{,}85$ до $N_{Zn} = 0{,}0$ вычислялись, исходя из того, что активность цин- в этой области составов постоянна. Это справедливо благодаря следую- м обстоятельствам:

1) при 435° сплавы составов с $N_{Zn} = 0{,}90$ до $N_{Zn} = 0$ образуют двухфаз- ю систему, состоящую из жидкого раствора Ge в Zn и твердого раствора в Ge; 2) промежуточных фаз в указанной области не наблюдается, что едует из [5] и подтвердилось нашими исследованиями; 3) согласно растворимость Zn в твердом Ge при 435° составляет $1 \cdot 10^{-8}$ мол. %, сле- вательно, изменением термодинамических функций в области твердых створов Zn в Ge можно пренебречь.

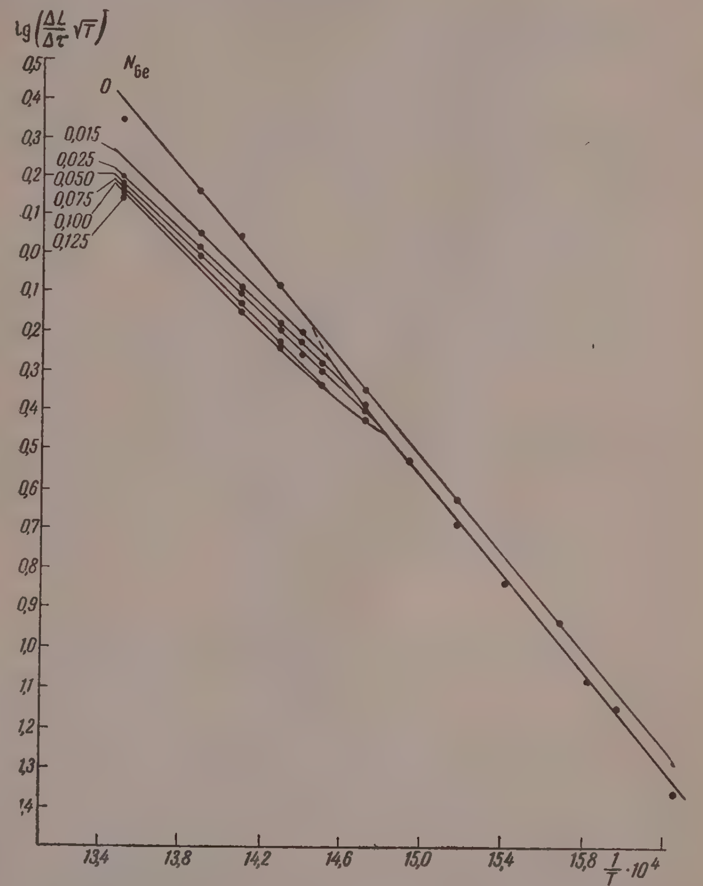


Рис. 3. Экспериментальные данные зависимости $\lg\left(\frac{\Delta L}{\Delta\tau}\sqrt{T}\right)$ от $\frac{1}{T}$

Условие постоянства активности цинка в гетерогенной области при- дит к необходимости выбора для Ge в качестве стандартного состояния стого твердого германия при температуре опыта. Выбор стандартным стоянием жидкого переохлажденного германия, как это обычно делает- при исследовании систем с узкими областями гетерогенности (напри- р [8]), в данном случае привел бы к значительной погрешности в ре- льтатах, так как соответствующая такому выбору стандартного состоя- ия криволинейная экстраполяция a_{Zn} на гетерогенную область затруд- ительна.

Из величин $\Delta H_{см}$ и $\Delta Z_{см}$ рассчитывались интегральная молярна[я] энтропия смешения $\Delta S_{см}$, активность и парциальная молярная теплот[а] смешения германия, а также избыточные функции.

Активности цинка и германия при 435° представлены на рис. 4, инте[-] гральные функции системы — на рис. 5, остальные величины сведены [в] таблицу.

Сглаженные термодинамические величины для системы германий — цинк

N_{Zn}	f_{Zn}			f_{Ge}	$\Delta \bar{H}_{см\,Zn}$, ккал/моль	$\Delta \bar{H}_{см\,Ge}$, ккал/моль	$\Delta Z_{изб}$, ккал/моль	$\Delta S_{см}^{изб}$, э. ед.
	466°	435°	414°	435°	435°	435°	435°	435°
0,985	0,718	0,820	0,906	0,226	4,42	16,65	—0,320	6,95
0,975	0,668	0,783	0,875	1,965	5,12	—21,60	—0,312	6,74
0,950	0,650	0,751	0,836	6,980	4,76	—13,80	—0,246	5,77
0,925	0,650	0,738	0,811	8,890	4,18	—4,80	—0,164	5,19
0,900	0,650	0,731	0,834	10,00	3,73	0	—0,074	4,85
0,875	0,650	0,752	0,860	8,00	3,73	0	0,015	4,58
0,850	0,669	0,774	0,885	6,67	3,73	0	0,094	4,35

Полученные результаты находят простое качественное объяснение[.] Несмотря на близкие значения атомных радиусов германия и цинка, и[х]

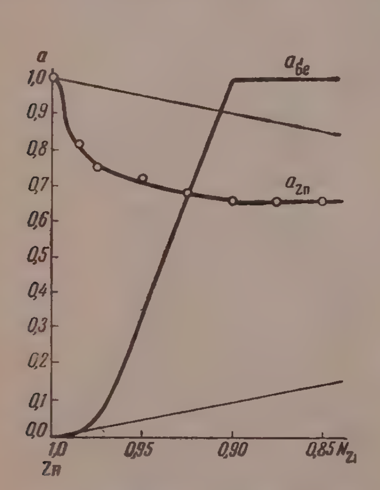


Рис. 4. Активности цинка и германия в сплавах при 435° С

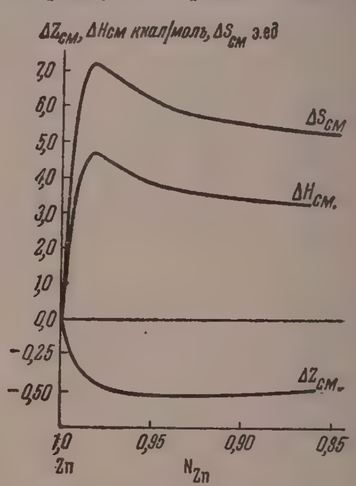


Рис. 5. Интегральные молярные термодинамические функции сплавов германия с цинком

взаимная растворимость в твердом состоянии очень мала. Это объясняетс[я] тем, что оба элемента сильно различаются по характеру межатомной свя[-] зи. В то время как в кристаллах цинка преобладающим является метал[-] лический тип связи и соответствующая ему плотнейшая гексагональна[я] упаковка, германий образует тетраэдрические кристаллы валентног[о] характера. Внедрение атомов германия в решетку цинка сопровождаетс[я] сильной деформацией последних и, следовательно, поглощением энерги[и]. В то же время разрыхление структуры цинка приводит к возрастанию энт[-] ропийного члена свободной энергии, так что в целом система показывае[т] отрицательные отклонения от идеальности. Подобное же отклонение тер[-] модинамических функций от их значений для идеального раствора наблю[-]

ется и в жидком состоянии, что указывает на сходство структуры и ха-ктера взаимодействия в жидких и твердых сплавах. Действительно, зультаты рентгенографических исследований показывают, что ближний рядок в жидком цинке хорошо соответствует расположению атомов в исталлах цинка [9]. Следовательно, разобранные выше эффекты, свя-зные с нарушением структуры цинка при вхождении атомов германия, лжны иметь место и в жидких сплавах германия с цинком. Для более нкретных рассуждений необходимо исследовать структуру жидких лавов и электронное состояние в них германия.

Выводы

1. Исследованы термодинамические свойства сплавов германия с цин-м. Система показывает большие отрицательные отклонения от идеаль-х растворов.

2. Сделаны выводы о том, что германий, образуя растворы с цинком, льно искажает структуру цинка как в твердом, так и в жидком состоя-и.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 27.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

Г. Ф. Воронин и А. М. Евсеев, Ж. физ. химии, 33, № 11, 1959.
«Германий» (Сборник переводов), ИИЛ, 1955, стр. 162.
C. G. Maier, J. Amer. Chem. Soc., 48, 356, 1926.
А. Н. Несмеянов, Б. З. Иофа, А. А. Стрельников, В. Г. Фирсов, Ж. физ. химии, 30, 1250, 1956.
E. Gebhardt, Z. Metallkunde, 34, 255, 1942.
Е. А. Боом, Химия редких элементов, вып. I, 121, 1954.
C. D. Thurmond, F. A. Trumbore, M. Kowalchik, J. Chem. Phys., 25, 799, 1956.
O. J. Kleppa, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3275, 1949.
C. Gemertsfelder, J. Chem. Phys., 9, 450, 1941.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF GERMANIUM-ZINC ALLOYS

G. F. Voronin and *A. M. Evseev* (*Moscow*)

Summary

The thermodynamic properties of germanium-zinc alloys have been studied over temperature range 342—466° C with the aid of an effusion method, employing a con-uously weighing balance. The method used permitted the activity of zinc to be deter-ned for any point in the concentration range of the alloys. A negative deviation from ideal has been revealed of the system with a large positive heat of mixing.

A qualitative interpretation of the changes observed in the thermodynamic functions been presented.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН СЕРЫ В ТИУРАМАХ И ЭФИРАХ ДИТИОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ

Л. С. Кузина и Е. Н. Гурьянова

Производные дитиокарбаминовых кислот $R_2N-CS-SH$ находя широкое применение в качестве ускорителей вулканизации каучука инсектофунгисидов, лекарственных препаратов и т. п. Изучение подвиж ности атомов серы в этих соединениях представляет значительный интере как с точки зрения выяснения общих вопросов строения и реакционно способности, так и с точки зрения нахождения путей рационального под хода к их использованию в химической практике.

В литературе имеются данные по изотопному обмену серы в тетраме тилтиурамдисульфиде [1—3], метиловом эфире дитиокарбаминовой ки лоты и диэтилдитиокарбамате натрия [4], а также краткое сообщение а торов [5] об обмене серы в некоторых тиурамах, эфирах и солях дити карбаминовых кислот.

В данной работе, представляющей собой продолжение и развитие пр дыдущих [3, 5—7], сделана попытка выяснить влияние некоторых стру турных факторов на обменоспособность серы в тиурамах и эфирах. Прежд всего, представлялось весьма существенным выяснение следующих во просов: 1) какое влияние оказывает увеличение числа атомов серы в тиу рамах (моно-, ди-, три- и тетрасульфиды) на обменоспособность с элемен тарной серой, 2) как влияет замена одних радикалов другими в аминогру пе на подвижность атомов серы, непосредственно не связанных с это группой $R_2N-CS-S-$, 3) сопоставить обменоспособность серы производных дитиокарбаминовых кислот $R_2N-CS-SH$ с обменоспособ ностью серы в аналогичных производных ксантогеновых кислот $R-O-$ $-CS-SH$. Работа по изотопному обмену серы между исследуемыми сое динениями, с одной стороны, и элементарной радиоактивной серой,- с другой,проводилась в двух направлениях:устанавливались оптимальны условия реакции обмена и определялось число обменоспособных атомо серы в исследуемых соединениях, кроме того, в некоторых системах из мерялась кинетика обмена при различных температурах.

Экспериментальная часть

Синтезы, методы очистки и константы применяемых в данной работе препарато были приведены в статье [6] по исследованию полярных свойств этих соединени

Опыты по изотопному обмену проводились в растворах, а в некоторых случая также без применения растворителей, в ампулах. Методика разделения компоненто после обмена была различной для разных систем; в некоторых (тетраметилтиурамм носульфид — сера, тетраметилтиурамтрисульфид — сера, тетрабутилтиурамдисул фид — сера, дипроксид — сера) для разделения использовалась различная раствор мость исследуемых соединений и серы в ацетоне, метиловом спирте и других, в некот рых системах (тетрон — сера, тетрафенилтиурамдисульфид — сера) использовало различие температурного коэффициента растворимости соединений и серы в толуол бензоле, декалине, в ряде систем (этиловые эфиры дитиокарбаминовых кислот — сер изотиоцианаты — сера) компоненты разделялись фракционированием в вакуум Как правило, константы веществ, выделенных после обмена, совпадали с константам исходных соединений.

Число обменоспособных атомов серы в соединениях определялось по соотношен активности компонентов при равновесии. Равновесие в различных системах дост галось при условиях, указанных в табл. 3. Результаты измерений радиоактивнос компонентов (осадки сульфата бензидина) при равновесии в системах тиурам — се приведены в табл. 1, где наряду с экспериментальными даны вычисленные активнос тиурама для обмена четырех и двух атомов серы.

Таблица 1

Равновесное распределение активности в системах: тиурам : сера = = 1 моль : 4 атома

Тиурамдисульфид	Исходная сера	После обмена		Вычисл. для обмена	
		сера	тиурам	4S	2S
Тетраметил-	2624	1308	1312	1312	875
Тетра-*н*-бутил-	1168	572	595	584	389
Тетра-*изо*-бутил	1232	628	608	616	411
Симм-дифенилдиметил-	640	326	320	320	213
Тетрафенил-	672	332	348	336	224
Дипроксид	1184	603	587	592	395

Распределение радиоактивной серы при равновесии в системах эфиры иокарбаминовых кислот — сера приведено в табл. 2, где также наряду кспериментальной дана вычисленная активность серы для обмена од- о и двух атомов серы.

Таблица 2

Равновесное распределение активности в системах: эфир : сера = 1 моль : 1 атом

$R_2N—CS—SC_2H_5$	Исходная	После обмена	Вычисл. для обмена	
			1S	2S
Диметил-	454	225	227	151
Диэтил-	822	412	411	274
Ди-*н*-бутил	1068	532	534	356

одка результатов опытов по изотопному обмену серы в исследуемых динениях дана в табл. 3. В первом столбце приведены формулы соеди- ний с отметкой обменоспособных атомов серы, указан растворитель концентрация исследуемого вещества c_B в *г-моль/л* и серы c_S в *г-атом/л*. втором столбце указана температура, в третьем — время, в четвертом— пень обмена, в пятом — константа скорости изотопного обмена (сек.$^{-1}$), шестом — энергия активации E в *ккал/г-моль*.

Обмен серы в тетраметилтиураммоносульфиде (1, табл. 3) и в тетра- илтиурамтрисульфиде (3, табл. 3) сопровождается побочными реак- ями: присоединением серы с образованием дисульфида — в первом и делением тиурамов с другим содержанием серы — во втором. Эти тоятельства затрудняли измерения кинетики обмена, поэтому резуль- ы имеют качественный характер.

В молекуле тетрона (4, табл. 3) четыре атома серы связаны с атомами ерода, два — с атомами серы, поэтому представляло интерес выяс- ть, каким образом происходит обмен серы в этом соединении, насколько ичается скорость обмена неэквивалентных атомов серы. Для опреде- ния активности различных атомов серы в тетроне был применен метод становления его амальгамой натрия в спирте. При этом два средние ма серы давали сульфид натрия, а крайние, связанные с углеродом мы серы входили в состав диметилдитиокарбамата натрия, согласно ме:

$$(CH_3)_2N—CS—S—S—S—S—CS—N(CH_3)_2 \rightarrow Na_2S \text{ (средние S)};\quad \rightarrow (CH_3)_2N—CS—SNa \text{ (крайние)}$$

Таблица 3

Обмен с элементарной радиоактивной серой

Соединение	t, °C	Время, часы	Обмен, %	$k \cdot 10^4$	E
1. $(CH_3)_2N-CS^*-S^*-CS^*-N(CH_3)_2$ бензол, $c_B = c_S = 0{,}1$	80	3	0	—	—
	130	5	85	—	—
2. $(CH_3)_2N-CS^*-S^*-S^*-CS^*-N(CH_3)_2$ * нафталин, $c_B = 0{,}1$, $c_S = 0{,}2$	110	—	—	0,24	
	120	—	—	0,42	
	130	—	—	0,87	(21,
	136,5	—	—	1,95	
	150	—	—	7,10	
3. $(CH_3)_2N-CS^*-S^*-S^*-S^*-CS^*-N(CH_3)_2$ толуол $c_B = c_S = 0{,}1$	110	10	85	—	—
4. $(CH_3)_2N-CS^*-S^*-S^*-S^*-S^*-CS^*-N(CH_3)_2$ толуол, $c_B = c_S = 0{,}1$	80	3	0	—	
	90	6	50	—	
	100	6,5	75	—	—
	110	6	90	—	
	110	12	100	—	
5. *н*-$(C_4H_9)_2N-CS^*-S^*-S^*-CS^*-N(C_4H_9)$-*н* бензол, $c_B = 0{,}1$, $c_S = 0{,}4$	130	—	—	1,3	—
6. *изо*-$(C_4H_9)_2N-CS^*-S^*-S^*-CS^*-N(C_4H_9)$-*изо* бензол, $c_B = 0{,}1$, $c_S = 0{,}4$	110,5	—	—	0,5	
	120,5	—	—	1,0	
	133,5	—	—	2,5	
	136	—	—	2,8	23,
	144	—	—	6,0	
	148,5	—	—	7,8	
7. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}{>}N-CS^*-S^*-S^*-CS^*-N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}$ бензол, $c_B = 0{,}1$, $c_S = 0{,}4$	131	—	—	0,6	
	138	—	—	1,0	
	141	—	—	1,5	26,
	150	—	—	2,6	
8. $(C_6H_5)_2N-CS^*-S^*-S^*-CS^*-N(C_6H_5)_2$ толуол, $c_B = 0{,}03$, $c_S = 0{,}015$	132,5	—	—	0,6	
	146	—	—	1,8	27,
	168,5	—	—	10,0	
9. $C_3H_7-O-CS^*-S^*-S^*-CS^*-O-C_3H_7$ бензол, $c_B = c_S = 0{,}1$	80	10	0	—	
	115	5	100	—	
10. $(CH_3)_2N-CS^*-SC_2H_5$ декалин, $c_B = c_S = 0{,}31$	147	—	—	0,3	
	153	—	—	0,6	
	160	—	—	1,8	41,
	172,5	—	—	6,1	
11. $(C_2H_5)_2N-CS^*-SC_2H_5$ декалин, $c_B = c_S = 0{,}31$	140	—	—	0,2	
	146	—	—	0,4	
	160	—	—	1,2	30,
	170	—	—	2,8	
	174,5	—	—	4,5	
12. $(C_4H_9)N-CS^*-SC_2H_5$ декалин, $c_B = c_S = 0{,}31$	139	—	—	0,9	
	149	—	—	2,0	
	160	—	—	4,0	25,
	170	—	—	9,0	
13. $C_6H_5NH-CS^*-SC_2H_5$ ** декалин, $c_B = c_S = 0{,}31$	150	12	50	—	
14. $C_2H_5N=C=S^*$ ** декалин, $c_B = c_S = 0{,}47$	150	6	0	—	
	165	3	15	—	
	180	6	100	—	
15. $C_6H_5N=C=S^*$ **	150	6	0	—	
	165	3	15	—	
	180	6	100	—	

* Результаты были опубликованы ранее [3].
** Обмен сопровождается разложением соединений.

есь натриевых солей осаждалась буферным раствором сернокислой ди, высушивалась и затем диметилдитиокарбамат меди экстрагировал- толуолом, а сульфид меди оставался в осадке. После дополнительной истки компоненты окислялись по методу Кариуса, и сера осаждалась створом солянокислого бензидина. Результаты измерения активности разцов, полученных из различных компонент, при соотношении 1 моль рона на 1 атом серы, приведены в табл. 4, где указаны температура и емя опыта, активность образцов и вычисленная активность для равно- много распределения изотопа между всеми атомами серы.

Таблица 4

Вещество	Активность образцов, имп/мин					
	80°, 3 час.	90°, 6 час.	100°, 6,5 час.	110°, 6 час.	110°, 12 час.	Вычисл. равнов.
ходная сера	1280	1168	1248	1104	1050	1050
а после обмена	1280	253	272	176	153	150
рон после обмена	0	115	128	160	152	150
метилдитиокарбамат меди	—	83	88	149	147	150
льфид меди	—	182	208	—	150	150

Обсуждение результатов

Из сопоставления данных табл. 3 видно, что обменоспособность серы производных дитиокарбаминовых кислот в значительной мере зависит состава и строения соединений. В тиурамах $R_2N—CS—S—S—CS—NR_2$ мен с элементарной серой идет с измеримой скоростью при 110—120°, фирах $R_2N—CS—SR$ при этих температурах обмена нет. Он начинает- лишь при 140—150°, а в изотиоцианатах $RN{=}C{=}S$, имеющих сходные производными дитиокарбаминовых кислот группировки атомов, обмен ет лишь при 160—170°, когда наблюдается частичное разложение этих динений. Рассмотрим более детально влияние различных факторов на меноспособность серы раздельно по каждой группе веществ. Прежде его остановимся на количестве обменоспособных атомов серы в иссле- емых соединениях. Относительно тиурамов в литературе высказывались точки зрения: об обмене двух [2] атомов и об обмене четырех [3] ато- в серы. Эта дискуссия нашла отражение в монографии А. И. Брод- ого [8].

Данные табл. 1, в полном согласии с результатами предыдущей нашей боты[3], совершенно однозначно свидетельствуют об обмене четырех омов серы во всех тиурамах, независимо от природы радикалов. Мы лагаем, что вопрос об эквивалентной обменоспособности всех четырех омов серы в тиурамах достаточно ясен и не подлежит дальнейшей дис- ссии. Обмен четырех атомов серы имеет место и в молекуле ди-*изо*- опилксантодисульфида (дипроксида, соединение 6 табл. 1). В тетроне табл. 3) обмениваются шесть атомов серы, однако, в отличие от тиура- в, не все атомы серы эквивалентны относительно обмена. Как видно из бл. 4, два средних атома, образующие при восстановлении тетрона суль- д натрия, обмениваются значительно легче, чем остальные четыре атома, язанные с атомами углерода. Следует заметить, что в отличие от простых дисульфидов типа R—S—S—S—S—R, где имеется резкое различие в об- еноспособности серы в связях C—S и S—S, в тетроне это различие неве- ко, и практически не удается провести раздельный обмен различным разом связанных атомов серы. При 100° наряду со сравнительно быст- м обменом средних атомов серы имеет место более медленный обмен айних атомов серы. При достижении равновесия, активность их вы- внивается. В отличие от тиурамов в эфирах дитиокарбаминовых кис- т, как это следует из данных табл. 2 и в согласии с результатами ра-

бот [4, 5], обменивается лишь один атом серы, по-видимому, сера в св зи C=S, сера, связанная с алкильным радикалом, не обменивается.

С увеличением числа атомов серы в полисульфидной цепочке тиур мов изотопный обмен серы облегчается. По степени легкости обмена ти рамы с различным содержанием серы (соединение 1, 2, 3, 4, табл. 3) расп лагаются в следующий ряд:

моно- ⩽ ди- < три- < тетрасульфиды.

Из сопоставления данных по изотопному обмену серы в тиурамдисульф дах с различными радикалами R (соединение 2, 5, 6, 7 и 8, табл. 3) след ет, что замена одних алифатических радикалов другими мало отражаетс на обменоспособности. Замена алифатических радикалов ароматическ ми, в частности, фенильными затрудняет обмен. В тиурамах с алифат ческими радикалами обмен с измеримой скоростью идет при 110°, в то вр мя как в диметилдифенилтиурамдисульфиде он приблизительно с так же скоростью идет лишь при 130°, а в тетрафенилтиурамдисульфиде п еще более высокой температуре. Это находит отражение и в энергиях а тивации. Следовательно, введение фенильных радикалов в аминогрупп тиурама вызывает упрочнение связей C—S. С этой точки зрения, предста ляется весьма интересным исследование влияния различных заместител на обменоспособность серы в тиурамах с ароматическими радикалам В отличие от тиурамов, в эфирах дитиокарбаминовых кислот наблюдае ся несколько иная закономерность влияния радикалов на обменоспосо ность серы. Если в первых замена одних алифатических радикалов друг ми практически не сказывается на обменоспособности серы, то подобн изменение в структуре эфиров весьма существенно влияет на скорос обмена (соединение 10, 11, 12, 13 табл. 3). В группе этиловых эфир дитиокарбаминовых кислот при переходе от соединения с диметильным радикалами к соединениям с диэтильными и дибутильными обмен сер облегчается, энергия активации обмена соответственно падает и равн 41,9, 30,4 и 25,6 *ккал/моль*. Различие в закономерностях влияния рад калов на подвижность серы в тиурамах и эфирах может служить указ нием на то, что механизм обмена серы в этих соединениях различен. тиурамах, как это рассмотрено нами ранее [3] в согласии с работой [2 обмен проходит по диссоциативному механизму с разрывом связей C— а в эфирах обмен серы в связях C=S проходит, по-видимому, по ассоци тивному механизму, подобно тому как это было рассмотрено Миклухины с сотрудниками [4].

Условия обмена серы в ди-*изо*-пропилксантодисульфиде (соединени 9 табл. 3) приблизительно таковы же как и в соответствующих тиурама следовательно замена аминогруппы в этих соединениях алкоксигрупп не вызывает резких изменений в обменоспособности группиров —CS=S. Однако экспериментальных данных пока слишком мало, чтоб можно было делать более определенные выводы по этому вопросу.

Многие производные дитиокарбаминовых кислот являются ускорит лями серной вулканизации и вулканизаторами каучука; в связи с эти интересно сопоставить обменоспособность этих соединений с их акти ностью в процессах вулканизации. Поскольку вулканизация каучу является сложным многокомпонентным процессом и зависит от ряда фа торов, трудно ожидать прямой связи между активностью ускорител вулканизации и их обменоспособностью с элементарной серой. Одна при сопоставлении данных, относящихся к определенной группе вещест можно ожидать некоторого параллелизма в этих процессах ибо в осно их лежат одни и те же элементарные реакции. При рассмотрении, с это точки зрения, данных табл. 3 можно сделать следующие выводы. Тиурам более богатые серой, должны быть более активными ускорителями и ву канизаторами, чем тиурамы с меньшим количеством атомов серы. Одна при этом следует учитывать фактор растворимости этих соединений в ка

ке. Тиурамдисульфиды с ароматическими радикалами должны быть нее активны, чем тиурамы с алифатическими радикалами. Эфиры дикарбаминовых не должны обладать свойствами ускорителей вулканизации.

Выводы

1. Изучался изотопный обмен серы тиурамов, эфиров дитиокарбаминовых кислот и изотиоцианатов всего 15 соединений, с элементарной раоактивной серой. Установлены число обменоспособных атомов серы в следуемых соединениях, оптимальные условия обмена и для 7 соединей определены энергии активации. По мере увеличения числа атомов ры в полисульфидном мостике тиурамов растет скорость обмена этих единений с элементарной серой. В тетраметилтиурамтетрасульфиде боe легко обмениваются два средних атома серы и несколько труднее чере крайних, связанных с атомами углерода, однако, различие это не столько велико, чтобы можно было провести раздельный обмен.

2. Замена алифатических радикалов в тиурамдисульфидах на фенильie вызывает значительное снижение скорости обмена. Установлено разчие в закономерностях влияния радикалов аминогруппы на обмен тиумов и эфиров дитиокарбаминовых кислот.

Результаты по изотопному обмену серы в исследуемых соединениях расотрены с точки зрения возможной активности этих веществ в качестве корителей вулканизации каучука.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
г. Москва

Поступила
28.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

Г. А. Блох, А. П. Сазонова, Легкая промышленность, № 10, 40, 1952.
С. Е. Бреслер, В. И. Прядилова, В. Я. Хайнман, Ж. техн. физ. 24, 577, 1954.
Е. Н. Гурьянова, Л. С. Кузина, Ж. физ. химии, 28, 2116, 1954.
И. И. Кухтенко, Л. Е. Бруксер, Г. П. Миклухин, Докл. АН СССР 106, 1023, 1956.
Е. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева, Л. С. Кузина. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1955 г., стр. 270.
Е. Н. Гурьянова, Л. С. Кузина, Ж. физ. химии. 30, 616, 1956.
Е. Н. Гурьянова, Л. С. Кузина, Ж. физ. химии., 32, 2301, 1958.
А. И. Бродский, Химия изотопов, 2-е изд. 1957, стр. 319.

OTOPIC EXCHANGE OF SULFUR IN THIURAMS AND DITHIOCARBAMINIC ACID ESTERS

L. S. Kuzina and *E. N. Guryanova* (*Moscow*)

Summary

The isotopic exchange of the sulfur of thiurams, dithiocarbaminic acid esters and othiocyanates (in all 15 compounds) with radioactive elementary sulfur has been vestigated. The number of exchangeable sulfur atoms in the compounds has been tablished, as well as the optimal conditions for exchange. The activation energies have en determined for 7 compounds. The exchange rate of thiurams with elementary lfur increases with increasing number of sulfur atoms in the polysulfide bridge. In tramethylthiuramtetrasulfide the two middle sulfur atoms exchange the most easily, iereas the four extreme ones, connected with carbon atoms, are somewhat more sluggish the reaction, although the difference is not so great as to permit the carrying out separate exchange.

Substitution of aliphatic for phenyl radicals in thiuramdisulfides causes a considerle fall in the rate of exchange. A difference has been established in the effects of the ninogroup radicals on the exchange in thiurams and dithiocarbaminic acid esters.

The results of the isotopic exchange of sulfur in the compounds studied have been nsidered from the point of view of their activity as accelerators of rubber vulcanization.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОСЛАБЛЕНИЯ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ

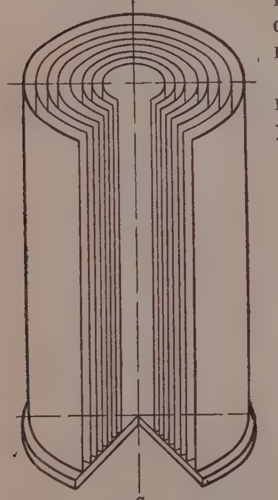
Н. Г. Смирнов и К. А. Успенский

В практике физико-химических лабораторий приходится иметь дело с цилиндрическими жидкостными γ-излучателями, расчет мощностей доз от которых встречает определенные трудности из-за отсутствия в литературе данных о величине саморассеяния γ-квантов в излучателях.

По данным работы [1] коэффициент, учитывающий саморассеяние, предположительно принимается равным 1÷1,5 в зависимости от телесного угла, под которым виден источник из точки наблюдения.

Попытка дать математическое выражение для коэффициента ослабления, включающего самопоглощение и саморассеяние в цилиндрических источниках, сделана в работе [2]. Автор учитывает величину саморассеяния аналитическим представлением факторов накопления, опубликованных в ряде иностранных источников.

Простое выражение для фактора накопления приведено в работе [3]. Авторы, используя для учета рассеянного излучения множитель $1 + \alpha\mu l$



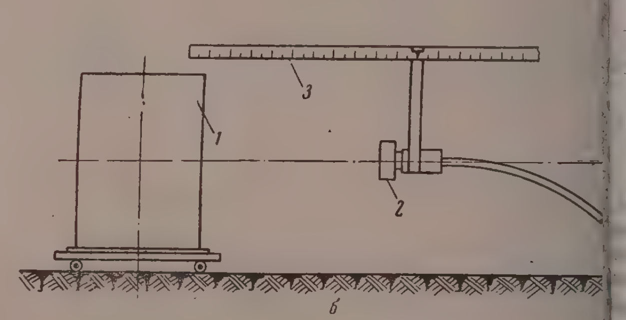


Рис. 1. *а* — цилиндры; *б* — схема опыта по определению коэффициентов ослабления: *1* — цилиндрические излучатели; *2* — датчик прибора; *3* — мерная планка

(где α — постоянная, μ — коэффициент поглощения γ-квантов, l — толщина материала), получили упрощенные интегральные формулы для расчета мощностей доз γ-излучения от объемных источников [4].

В настоящей работе экспериментально определялись коэффициенты ослабления в цилиндрических излучателях.

Экспериментальная часть

В опыте измерялись мощности доз от цилиндрических источников, имеющих различные радиусы и постоянную общую активность. В качестве источников использовались цилиндры, изготовленные из 0,5 – 1 *мм* це

юида и заполненные раствором Co^{60} с удельным весом 1,3 *г/см³*. Цилидры имели одинаковую высоту (60 *см*) и радиусы, равные 6, 8, 10, 12, 16, 18 и 20 *см*. Все восемь цилиндров монтировались на общем дне ıс. 1,*а*).

Измерение мощностей доз производилось γ-рентгенометром с компенционной схемой, имеющим выносной датчик с тремя съемными ионизаэнными камерами, позволяющими делать измерения в диапазоне 0,001— рентген/час. Перед каждой серией измерений прибор калибровался стандартному кобальтовому источнику.

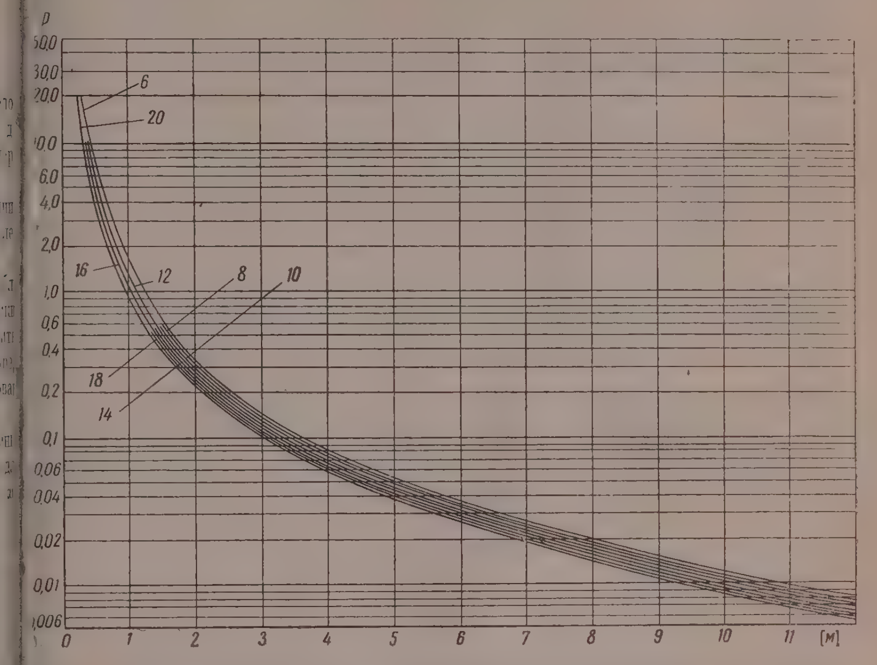


Рис. 2. Зависимость мощности дозы в рентген/час от расстояния для цилиндрических излучателей различных радиусов

Раствор соли кобальта общей активностью 1,5 *г-экв*. Ra заливался в центальной цилиндр с радиусом, равным 6 *см*, до высоты 56 *см*. Затем произдились измерения мощностей доз на уровне полувысоты цилиндрического излучателя в радиальном направлении. Точки измерения распагались через 1 *м* на расстояниях от 20 *см* до 12 *м* от оси цилиндров ис. 1,*б*).

После измерений мощностей доз от первого цилиндра стенки его раззались, и активный раствор заполнял часть объема цилиндра, имеющего диус 8 *см*. В этот цилиндр до уровня 56 *см* добавлялся неактивный расор с удельным весом 1,3 *г/см³*, и после энергичного перемешивания проводились измерения мощностей доз в тех же точках, что и для первого илиндра.

В такой же последовательности производилось заполнение цилиндров радиусами 10, 12, 14, 16, 18 и 20 *см*, и измерялись мощности доз от них.

Результаты измерений представлены на рис. 2, где по оси абсцисс ложено расстояние от оси цилиндрических излучателей, а по оси ордиат — мощность дозы в рентген/час. Каждая кривая соответствует опреленному радиусу цилиндра. Как видно из рисунка, при одной и той же ктивности цилиндрических излучателей в точках, расположенных на

одинаковых расстояниях от оси излучателей, мощность дозы уменьшаетс по мере увеличения их радиуса.

Коэффициенты ослабления k_0 определялись путем построения для каж дого расстояния от оси излучателя графической зависимости $P = f(R_ц)$ (мощность дозы в точке есть функция радиуса цилиндра).

Для примера на рис. 3 показано определение коэффициентов ослабле ния в цилиндрических излучателях в точке, расположенной на удалени 100 *см* от их оси. По оси абсцис отложены величины радиусо цилиндров в сантиметрах, по оси ординат — отношение мощности дозы от цилиндра с определен ным радиусом $R_ц$ к мощности дозы, получающейся в точке пе ресечения кривой с осью орди нат (т. е. мощности дозы от ци линдра с $R_ц = 0$, в котором от сутствуют процессы самопогло щения и саморассеяния γ-излу чения).

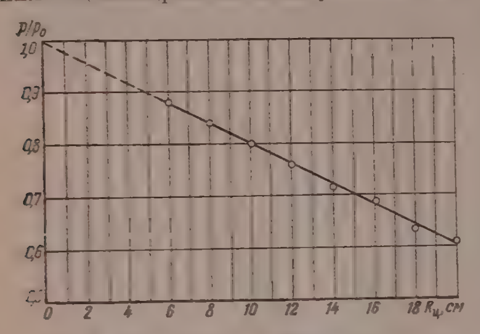


Рис. 3. Определение коэффициентов ослабления в точке, расположенной на удалении 100 *см* от оси цилиндрических излучателей

Найденные таким образом величины коэффициентов ослабления приведены в таблице.

Для сравнения в таблице даны также величины коэффициентов самопоглощения для цилиндрических источников по Диксону, опубликованные в работе [5]. Из таблицы видно, что пренебрежение саморассеянием в цилиндрических источниках приводит к значительному занижению мощностей доз.

Расстояние от оси цилиндра, *см*	Радиус цилиндра, *см*							
	6	8	10	12	14	16	18	20
2[illegible]	0,88	0,85	0,81	0,77	0,73	0,70	0,66	0,62
100	0,88	0,84	0,80	0,76	0,72	0,69	0,65	0,61
300	0,89	0,86	0,82	0,79	0,75	0,72	0,68	0,65
500	0,85	0,81	0,77	0,74	0,71	0,68	0,66	0,64
800	0,87	0,82	0,79	0,75	0,72	0,69	0,66	0,63
1000	0,87	0,82	0,77	0,73	0,69	0,66	0,64	0,61
1200	0,88	0,85	0,82	0,78	0,74	0,71	0,67	0,64
Среднее	0,87	0,84	0,80	0,76	0,72	0,69	0,66	0,63
Коэффициент самопоглощения по Диксону	0,68	0,61	0,54	0,49	0,44	0,41	0,38	0,36

Из таблицы видно также, что коэффициенты ослабления для точек, расположенных на различном удалении от оси источников, мало отличаются по величине. Незначительное колебание их находится в пределах ошибки опыта, не превышающей 10%.

Выводы

1. Найдены экспериментальные величины коэффициентов ослабления в цилиндрических источниках различных радиусов, заполненных раствором соли Co^{60}.

2. Показано, что величина коэффициентов ослабления не зависит от стояния до оси цилиндрического излучателя.
3. Саморассеяние составляет значительную величину и должно быть ено при расчетах выхода γ-излучения из цилиндрических источников.

Поступила
28.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

. В. Горшков, Гамма-излучение радиоактивных тел, Изд-во ЛГУ, 1956.
. Е. Ковалев, Ж. техн. физ., 27, 1021, 1957.
. А. Калинин, П. Я. Вертебный, Ж. физ. химии, 30, 457, 1956.
. А. Калинин, П. Я. Вертебный, Ж. физ. химии, 32, 2192, 1958.
. Г. Гусев, Справочник по радиоактивным излучениям и защите, Медгиз, Москва, 1956.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE WEAKENING COEFFICIENTS OF GAMMA RADIATION IN CYLINDRICAL EMMITTERS

***N. G. Smirnov* and *K. A. Uspenskiĭ* (*Zagorsk*)**

Summary

In the paper an experiment has been described and the experimental values have been ented of weakening coefficients in cylindrical emmitters filled with cobalt solution pecific gravity 1.3 g/cm^3.

The weakening coefficients have been found to be independent of the distance from point to the emmitter axis.

The values for the weakening coefficients are much greater than those for the self-adsorp- coefficients obtained by Dixon for cylindrical emmitters, which show that self ering processes in emmitters must be accounted for.

ОБ УСЛОВИЯХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ВОЗМОЖНОСТЬ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ФАЗ

М. И. Темкин

Теория бинарных смесей ван-дер-Ваальса, несмотря на ее приближен ный характер, позволила предсказать качественно основные черты равно весий газ — газ [1] до экспериментального обнаружения таких равновеси в работах И. Р. Кричевского, П. Е. Большакова и Д. С. Циклиса [2—4

Цель этой статьи — показать, что теория ван-дер-Ваальса позволяе понять ряд результатов указанных экспериментальных работ.

Ван-дер-Ваальс принимал, что уравнение состояния бинарной смес имеет ту же форму, что и его известное уравнение для чистых веществ

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2};$$

но постоянные a и b являются в этом случае функциями состава смеси

$$a = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2;$$

$$b = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2.$$

Здесь x — мольная доля второго компонента, a_1, b_1, a_2 и b_2 — значени постоянных a и b для чистых компонентов, a_{12} и b_{12} — постоянные, ха рактеризующие смесь.

Согласно Лоренцу [5]

$$b_{12}^{1/3} = \frac{1}{2}(b_1^{1/3} + b_2^{1/3})$$

Это уравнение заменяют более простым

$$b_{12} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$$

Так как для веществ, являющихся газами в обычных условиях величины b не сильно разнятся, уравнения (4) и (5) дают близкие ре зультаты [например, при $b_2 = 2b_1$ уравнение (4) дает значение b_{12}, лишь на 4% меньшее, чем уравнение (5)]: Подстановка уравнения (5) в (3) дает

$$b = b_1(1-x) + b_2x.$$

Для вычисления a_{12} часто допускают справедливость уравнения Гали цина — Бертло [6, 7]

$$a_{12} = (a_1a_2)^{1/2}.$$

Как будет показано ниже, это уравнение не применимо, если одн из веществ неполярно, а другое — сильно полярно. Кроме того, в случае полярных веществ постоянные a зависят от температуры.

Отметим, что уравнения (7) и (2) дают

$$a^{1/2} = a_1^{1/2}(1-x) + a_2^{1/2}x.$$

Уравнению состояния (1) отвечает следующее уравнение ван-дер-Ва альса для свободной энергии ψ* моля смеси, как функции мольного

* $\psi = U - TS$.

ема, температуры и состава:

$$\psi = -\frac{a}{v} - RT\ln(v-b) + RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]. \qquad (9)$$

Возможность сосуществования фаз определяется формой поверхно- ψ как функции v и x. Ограниченная смешиваемость (т. е. сосуще- вание двух фаз близкой плотности) возникает при наличии на этой ерхности складки, направленной вдоль оси v, так называемой про- ьной складки. Появление такой складки возможно только в том слу- , если производная $\partial^2\psi/\partial x^2$ отрицательна.

Из уравнения (9) следует, что

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{v}\frac{d^2a}{dx^2} + \frac{RT}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dx}\right)^2 + \frac{RT}{v-b}\frac{d^2b}{dx^2} + \frac{RT}{x(1-x)} \qquad (10)$$

этом, согласно уравнениям (2) и (3),

$$\frac{d^2a}{dx^2} = 2a_1 - 4a_{12} + 2a_2; \qquad (11)$$

$$\frac{db}{dx} = 2(b_{12} - b_1)(1-x) + 2(b_2 - b_{12})x; \qquad (12)$$

$$\frac{d^2b}{dx^2} = 2b_1 - 4b_{12} + 2b_2. \qquad (13)$$

Прекрасное изложение основ теории ван-дер-Ваальса дано Лорен- [8].

Опираясь на приведенные положения этой теории, мы получим прос- необходимое условие существования равновесия газ — газ в бинарной теме. Учитывая, что различия в величинах a газов значительно превы- ют различия в величинах b, вначале для упрощения примем, что $b_1 = b_2$. да согласно уравнению (4) или (5), также и $b_{12} = b_2$, так что $b = b_2$ $db/dx = 0$, $d^2b/dx^2 = 0$. Величина $RT/x(1-x)$ принимает наименьшее чение равное $4RT$ при $x = 1/2$. Поэтому требование $\partial^2\psi/\partial x^2 < 0$ мо- т быть выполнено только, если

$$\frac{d^2a}{dx^2} > 4RTv \qquad (14)$$

к как при любом давлении $v > b$, а в нашем случае $b = b_2$, мы при- дим к неравенству

$$\frac{d^2a}{dx^2} > 4RTb_2, \qquad (15)$$

и невыполнении которого образование продольной складки исключено.

Будем обозначать как второй компонент тот, критическая темпера- ра T_c которого выше. Нас интересует возможность распада системы две фазы при температурах, примыкающих к критической темпера- ре второго компонента $(T_c)_2$. Поэтому неравенство (15) можно заменить едующим:

$$\frac{d^2a}{dx^2} > 4R(T_c)_2 b_2. \qquad (16)$$

гласно известному результату ван-дер-Ваальса

$$(T_c)_2 = \frac{8}{27}\frac{a_2}{Rb_2}, \qquad (17)$$

к что неравенство (16) равносильно следующему

$$\frac{d^2a}{dx^2} > 4\cdot\frac{8}{27}a_2 \qquad (18)$$

или, учитывая уравнение (11),

$$\frac{1}{2}(a_1 + a_2) - a_{12} > \frac{8}{27} a_2. \tag{19}$$

Согласно этому неравенству, равновесие газ — газ возможно лишь при условии, что a_{12} значительно меньше среднего арифметического из a_1 и a_2.

Покажем теперь, что неравенство (15), а следовательно и (19) сохраняет силу и при $b_1 \neq b_2$, если b_1 не слишком мала. Член $\frac{RT}{(v-b)^2}\left(\frac{db}{dx}\right)^2$ в уравнении (10), очевидно, положителен, а на основании уравнений (13) и (4) или (5) также и $\frac{RT}{v-b}\frac{d^2b}{dx^2} \geqslant 0$ [знак равенства получается при использовании уравнения (5)]. Поэтому неравенство (14) следует из $\partial^2\psi / \partial x^2 < 0$ и при $b_1 \neq b_2$. Если $v > b_2$, мы сразу получаем требуемый результат.

Сложнее исследование в случае $v < b_2$, который не исключен, если $b_1 < b_2$ (что наиболее вероятно, поскольку, как правило, чем больше T_c, тем больше постоянная b данного вещества). Для упрощения будем считать применимым уравнение (5). Тогда $db / dx = b_2 - b_1$. Согласно уравнению (10) требование $\partial^2\psi / dx^2 < 0$ приводит к неравенству

$$\frac{1}{RTv}\frac{d^2a}{dx^2} > \left(\frac{b_2 - b_1}{v - b}\right)^2 + \frac{1}{x(1-x)}. \tag{20}$$

Так как $v < b_2$, то, согласно уравнению (6), $v - b < (b_2 - b_1)(1 - x)$. Кроме того, $v > b_1(1 - x) + b_2 x$. Поэтому из неравенства (20) получаем

$$\frac{1}{RT}\frac{d^2a}{dx^2} > \frac{b_1(1-x) + b_2 x}{x(1-x)^2}. \tag{21}$$

Приравнивая нулю производную по x правой части неравенства, находим значение x, при котором правая часть неравенства имеет наименьшее значение (при данных b_1 и b_2). Вычисление показывает, что если

$$b_1 \geqslant 0{,}42 b_2, \tag{22}$$

то наименьшее возможное значение правой части неравенства (21) не меньше $4b_2$, и мы получаем вновь неравенство (15). Таким образом неравенство (19) доказано, если выполнено условие (22).

Для неполярных веществ можно принять уравнение (7). В этом случае

$$a_1 + a_2 - 2a_{12} = (a_2^{1/2} - a_1^{1/2})^2, \tag{23}$$

и неравенство (19) заменяется следующим

$$(a_2^{1/2} - a_1^{1/2})^2 > \frac{16}{27} a_2, \tag{24}$$

откуда

$$a_1 < \left(1 - \frac{4}{3\sqrt{3}}\right)^2 a_2 \tag{25}$$

или

$$a_1 < 0{,}053 a_2. \tag{26}$$

Возьмем в качестве второго компонента двуокись углерода. Для нее $a_2 = 3{,}61 \cdot 10^6$ *атм·см*^{6} и $b_2 = 42{,}8$ *см*^{3} (из критических величин T_c и P_c). Значения b всех газов больше, чем $0{,}42 \cdot 42{,}8$ *см*$^3 = 17{,}9$ *см*^{3} (за исключением неона, у которого b незначительно меньше, а именно $b = 17{,}4$ *см*^{3}).

ому неравенство (22) выполняется, и можно использовать неравенст- (26). Оно показывает, что равновесие газ — газ возможно, если 0,19·10⁶ *атм·см*⁶. Единственное вещество, удовлетворяющее этому ованию,— гелий, для которого $a = 0{,}034 \cdot 10^6$ *атм·см*⁶. (Для неона 0,21·10⁶ *атм·см*⁶, для водорода $a = 0{,}24 \cdot 10^6$ *атм·см*⁶, для других в значительно выше.) Таким образом делается понятным тот факт, в системах с неполярными компонентами удается наблюдать равно- е газ — газ лишь при условии, что одним из компонентов является й [4].

Если один из компонентов обладает значительным дипольным момен- а другой неполярен, то величина a_{12} должна быть существенно ше вычисленной по уравнению (7). Это можно видеть из следующего етического выражения [9]:

$$a_{ij} = \frac{4\pi N^3}{9b_{ij}} \left(\frac{1}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{kT} + \mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i + \frac{3}{2} h \frac{\nu_i \nu_j}{\nu_i + \nu_j} \alpha_i \alpha_j \right), \tag{27}$$

ь N — число Авогадро, h — постоянная Планка, μ_i и μ_j — дипольные енты, α_i и α_j — поляризуемость, ν_i и ν_j — главные частоты в диспер- ной формуле для молекул компонентов i и j. Члены в скобках пра- части равенства определяют последовательно ориентационный, ин- ционный (два члена) и дисперсионный эффекты. Принимая в уравне- (18) $i = j = 1$, $i = j = 2$ и $i = 1$, $j = 2$, получаем, соответственно, нения для a_1, a_2 и a_{12}.

Так как для различных молекул величины ν мало отличаются, и так уравнение (4) при не слишком различающихся b_1 и b_2 практически валентно равенству $b_{12} = (b_1 b_2)^{1/2}$, то при $\mu_1 = \mu_2 = 0$, уравнение (27) одит к уравнению (7). В случае, если μ_1 и μ_2 не равны нулю, уравне- типа (7) может применяться отдельно к ориентационному и диспер- ному слагаемому величин a, но не к их сумме (индукционный эффект ше других, и для качественного рассмотрения им можно пренебречь). ть, например, мы имеем для двух веществ $a_1 = 2$ и $a_2 = 2$ (в произволь- единицах), но a_1 целиком обусловлена дисперсионным эффектом 0), а a_2 — на 50% дисперсионным и на 50% ориентационным. В таком ае дисперсионная часть величины a_{12} равна $\sqrt{2 \cdot 1} = 1{,}41$, а ориента- ная — равна нулю, так что $a_{12} = 1{,}41$, между тем как по уравнению ы ожидали бы, что $a_{12} = 2$. Разность $\frac{1}{2}(a_1 + a_2) - a_{12}$ в рассматривае- примере равна 0,59, т. е. как раз совпадает с величиной $\frac{8}{27} a_2$. Таким зом, согласно неравенству (19), мы приближаемся к возможности овесия газ—газ.

Экспериментальные исследования [2—4] действительно показали, что ниченная смешиваемость газов при сверхвысоких давлениях наблю- ся в таких системах, как $N_2 - NH_3$ или $N_2 - SO_2$, т. е. в системах, со- щих из полярного и неполярного компонентов.

Из вышеизложенного следует, что теория ван-дер-Ваальса дает воз- ность качественно истолковать результаты, полученные в работах 4]. Она позволяет предсказывать расслоение газовых смесей. Напри- учитывая, что у воды доля ориентационного слагаемого в a особен- елика, можно ожидать, что в смесях водяного пара с неполярными га- равновесие газ—газ должно осуществляться сравнительно легко.

Разумеется, уравнение ван-дер-Ваальса не пригодно для количествен- описания соотношений $P - v - T - x$ при сверхвысоких давлениях. неспособно полностью учесть и качественную сторону. Так, оно не жает возможность более плотной упаковки в случае молекул суще- нно различных размеров, за счет расположения малых молекул в тотах плотной упаковки больших молекул. С этой точки зрения, пред- ляет интерес трактовка фаз, содержащих гелий, как растворов внедре-

ния [10]. Все же на основании изложенного выше представляется, что способность гелиевых растворов к расслоению определяется в первую очередь малостью дисперсионного взаимодействия атомов гелия с другими молекулами, а не малостью размеров атома гелия.

Выводы

Из теории бинарных смесей ван-дер-Ваальса следует, что равновесия газ—газ возможны, если постоянная a_{12} значительно меньше среднего арифметического из постоянных a_1 и a_2. Это условие выполняется лишь в смесях полярного и неполярного газа или в смесях, одним из компонентов которых является гелий. Таким образом объясняются результаты экспериментальных исследований явления ограниченной смешиваемости газов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
4.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. II. Бинарные смеси, ОНТИ, М., 1936.
2. И. Р. Кричевский и П. Е. Большаков, Ж. физ. химии, 15, 184, 1941.
3. И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис, Ж. физ. химии, 17, 126, 1943.
4. Д. С. Циклис, Диссертация, Москва, 1955.
5. H. A. Lorentz, Wied. Ann., 12, 127, 1881.
6. W. Galitzine, Wied. Ann. 41, 770, 1890.
7. D. Berthelot, C. R., 126, 1703, 1896.
8. Г. А. Лоренц, Лекции по термодинамике, ОГИЗ, М.— Л., 1941.
9. Ф. Лондон, Успехи физ. наук, 17, 421, 1937.
10. Д. С. Циклис и А. А. Жуховицкий, Тр. ГИАП, № 8, 17, 1957.

ON CONDITIONS FOR THE COEXISTENCE OF GASEOUS PHASES

M. I. Temkin (Moscow)

Summary

It follows from Van der Waals' theory of binary mixtures that gas-gas equilibria are possible if the constant a_{12} is substantially less than the arithmetic mean of the constants a_1 and a_2. This condition is fulfilled only in mixtures of a polar and non-polar gas or in mixtures of which one component is helium. The experimental results concerning the limited mixibility of gases are thus explained.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 9

ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ С УГЛЕРОДОМ

С. Л. Киперман и А. А. Баландин

В предыдущих работах [1, 2] авторами было указано на возможность применения варианта кинетического метода [3] для нахождения энергий связи поверхности никелевых катализаторов с элементами органических соединений, а также был подробно рассмотрен вопрос об энергии связи водорода с металлическими катализаторами. Эта энергия была вычислена на основе реакции пара-орто-превращения водорода, причем было найдено, что она мало меняется при изменении активности катализатора и при переходе от никеля к железу, платине и палладию.

Для определения энергий связи окисных катализаторов с углеродом при помощи кинетического метода, на этих катализаторах осуществляют несколько реакций, обычно — дегидрогенизации углеводорода и спирта и дегидратации спирта; из найденных значений энергий активации вычисляют одновременно энергии связи с углеродом, водородом и кислородом. Представляет интерес для получения энергий связи поверхности металлических катализаторов с углеродом применить предложенный нами вариант метода, использующий как основу, величины энергии связи с водородом (легким и тяжелым), найденные при помощи реакции пара-орто-конверсии, и энергии активации простейших реакций в присутствии этих катализаторов.

В качестве таких реакций мы используем, как будет видно из дальнейшего, реакции изотопного обмена, гидрогенизации и гидрогенолиза низших членов гомологических рядов соответствующих органических соединений. Рассматривая эти реакции как идущие через ряд последовательных стадий, мы будем считать медленной стадией образование промежуточного дублетного комплекса из исходных веществ и катализатора, т. е. адсорбцию исходных веществ с разрывом или деформацией соответствующих связей, и, возможно, миграцию по поверхности, необходимую для образования промежуточного комплекса. Такую стадию, которая может быть совокупностью нескольких стадий, мы будем именовать стадией адсорбции.

Стадию адсорбции, как указывает мультиплетная теория катализа, характеризует высота энергетического барьера — E, которая слагается из значений энергий разрыва связей в молекулах исходных соединений, за вычетом энергий связей реагирующих атомов с поверхностью катализатора. Таким образом высота энергетического барьера зависит от теплот адсорбции исходных компонентов на каталитически активных участках поверхности. Предполагается, что величина — E связана с энергией активации процесса пропорциональным или линейным соотношением [3, 2]. Мы будем считать, что в это соотношение входит определяемая на опыте кажущаяся энергия активации, которая может быть искажена за счет теплот адсорбции компонентов реакции. Указанное допущение носит приближенный характер и не является универсальным: в ряде случаев величины теплот адсорбции могут входить в выражение энергии активации с дробными коэффициентами, или вместе с теплотами адсорбции продуктов реакции, а также частично взаимно компенсироваться. Однако для рассматриваемых простейших реакций эти случаи представляются менее

вероятными или вносящими лишь небольшие изменения в искомые ве-
чины.

Энергия связи катализатора с углеродом зависит от того, в каком с-
единении находится данный углеродный атом. Ранее одним из авторов
было показано, на основе сравнения легкости протекания последовате-
ных реакций сложных органических соединений, что энергия связи нике
с углеродом, примыкающим к двойной связи, значительно больше, ч
с углеродом, примыкающим к ординарной связи; можно ожидать раз-
чий и в других случаях. Поэтому здесь будут рассмотрены отдел
энергии связи с углеродом, находящимся при ординарной, двойной, тр
ной связи в циклах. При расчетах мы используем полученные нами ра
[2] значения энергий связи металлических катализаторов с водородо
дейтерием Q_{H-K} и Q_{D-K}, а также табличные данные энергий разрыва с
зей в молекулах соответствующих соединений Q_{A-B}, собранные в сво
Котрелла [6] (если не будут оговорены другие источники). Возможно
использования Q_{H-K} и Q_{D-K} основана на том, что эти энергии связи ма
меняются при переходе от одного образца катализатора к другому.

Энергия связи с углеродом, находящимся в соед
нении с ординарной связью Q_{-C-K}. Для вычисления энерг
связи Q_{-C-K} могут быть использованы реакции гидрогенолиза этана

$$C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$$

и изотопного обмена

$$CH_4 + D_2 = CH_3D + HD.$$

Как указывалось выше, предполагаем, что эти реакции лимитируют
стадией адсорбции. Высота их энергетических барьеров $-E_1$ и, соотве
ственно, $-E_2$ выразится следующим образом:

$$Q_{C-C} + Q_{H-H} - 2Q_{-C-K} - 2Q_{H-K} = -E_1,$$

$$Q_{C-H} + Q_{D-D} - Q_{-C-K} - Q_{H-K} - 2Q_{D-K} = -E_2,$$

где Q_{C-C}, Q_{H-H}, Q_{C-H} и Q_{D-D} — энергия разрыва соответствующих св
зей. Из соотношения между энергией активации ε и высотой энергет
ческого барьера [3, 4, 2]:

$$\varepsilon = -{}^3/_4 E,$$

имеем для реакции (1)

$$Q_{-C-K} = {}^1/_2 (Q_{C-C} + Q_{H-H}) - Q_{H-K} - {}^2/_3 \varepsilon_1$$

и для реакции (2).

$$Q_{-C-K} = Q_{C-H} + Q_{D-D} - Q_{H-K} - 2Q_{D-K} - {}^4/_3 \varepsilon_2.$$

Реакция (1) изучалась Морикава, Бенедиктом и Тейлором [7] на ник
левом катализаторе, нанесенном на кизельгур, в интервале 100—130°С
энергия активации ε_1 оказалась равной 43 *ккал/моль*. Подставляя эт
величину, а также $Q_{H-Ni} = 50{,}1$ *ккал*, найденную нами [1, 2], $Q_{C-C} = 66{,}2$ *кка*
$Q_{H-H} = 104{,}18$ *ккал*, в уравнение (6), получаем $Q_{-C-Ni} = 6{,}5$ *ккал**.

Для реакции (2) в той же работе, в интервале 110—184°С получен
значение $\varepsilon_2 = 28$ *ккал/моль*. Подставляя его в уравнение (7), а такж
$Q_{H-Ni} = Q_{D-Ni} = 50{,}1$ *ккал* [1,2], вместе с $Q_{D-D} = 105{,}96$ *ккал* [8], $Q_{C-H} =$
$= 90{,}5$ *ккал*, получаем $Q_{-C-Ni} = 8{,}9$ *ккал*.

Таким образом из обеих реакций получаются близкие значения: сре
нее из них $Q_{-C-Ni} = 7{,}7$ *ккал*. Оценка Q_{-C-Ni} из сравнения легкост
протекания последовательных реакций сложных органических соедин
ний приводит к близкой величине $Q_{-C-Ni} = 6{,}0$ *ккал* [5].

---

* Все величины энергии связи относятся к 1 молю.

На более активном катализаторе — никелевых пленках — Кембалл [9] получил для реакции (2) в интервале 206—255° С значение $\varepsilon_2 = 23{,}8$ *ккал/моль*, ткуда $Q_{-C-Ni} = 14{,}5$ *ккал*. Реакция (2) протекает на пленках плаины в интервале 159—275° С, с энергией активации $\varepsilon_2 = 20$ *ккал/моль* [9]. одставляя эту величину, а также $Q_{H-Pt} = 54{,}2$ *ккал*, $Q_{D-Pt} = 55{,}2$ *ккал* 2] в уравнение (7), получаем $Q_{-C-Pt} = 5{,}2$ *ккал*.

Для той же реакции на палладиевых пленках, в интервале 243—308° С, $= 22{,}0$ *ккал / моль*. Подставляя $Q_{H-Pd} = 53{,}3$ *ккал*, $Q_{D-Pd} = 54{,}3$ *ккал* [2], олучаем $Q_{-C-Pd} = 5{,}5$ *ккал*.

Подстановка значений $Q_{H-Pt} = 50{,}0$ *ккал*, $Q_{D-Pt} = 50{,}8$ *ккал*, $Q_{H-Pd} = 50{,}9$ *ккал* и $Q_{D-Pd} = 51{,}7$ *ккал*, полученных из предположения о том, то реакцию пара-орто-конверсии водорода лимитирует адсорбционная не десорбционная) стадия, приводит к величинам $Q_{-C-Pt} = 18{,}2$ *ккал* $Q_{-C-Pd} = 12{,}7$ *ккал*.

Энергия связи с углеродом, находящимся в соединении с двойной связью $Q_{=C-K}$. Энергия связи $Q_{=C-K}$ может быть олучена при помощи реакций:

$$C_2H_4 + H_2 - C_2H_6 \tag{8}$$

ли

$$C_2H_4 + D_2 = C_2H_3D + HD. \tag{9}$$

Высота энергетического барьера адсорбционных стадий этих реакций, оответственно $-E_3$ и $-E_4$, выразится следующим образом:

$$Q_{C=C} + Q_{H-H} - 2Q_{=C-K} - 2Q_{H-K} = -E_3, \tag{10}$$

$$Q_{C-H} + Q_{D-D} - Q_{=C-K} - Q_{H-K} - 2Q_{D-K} = -E_4, \tag{11}$$

де $Q_{C=C}$ энергия разрыва одной из связей $C = C$. Отсюда для каждой з реакций получается, соответственно:

$$Q_{=C-K} = {}^1/_2 (Q_{C=C} + Q_{H-H}) - Q_{H-K} - {}^2/_3 \varepsilon_3, \tag{12}$$

$$Q_{=C-K} = Q_{C-H} + Q_{D-D} - 2Q_{D-K} - Q_{H-K} - {}^4/_3 \varepsilon_4. \tag{13}$$

о данным работы [10] для реакций (8) и (9) в интервале 70—100° С а никелевой проволоке, активированной попеременным окислением и осстановлением, $\varepsilon_3 = 8{,}3$ *ккал / моль* и $\varepsilon_4 = 17{,}2$ *ккал / моль*. При помощи тих величин, а также $Q_{C=C} = 46{,}7$ *ккал* и других, упомянутых ранее, олучаем из уравнения (12) $Q_{=C-Ni} = 19{,}9$ *ккал* и из уравнения (13) $_{=C-Ni} = 23{,}2$ *ккал*. По другим данным для реакции (9) $\varepsilon_4 = 18{,}6$ *ккал/моль* 0], откуда $Q_{=C-Ni} = 21{,}3$ *ккал*. Если использовать для реакции (8) значение $= 10{,}2$ *ккал/моль* [11], то $Q_{=C-Ni} = 18{,}6$ *ккал*. Как видно, переход от одного бразца катализатора к другому мало сказывается на величине $Q_{=C-Ni}$. огласно оценке [5], $Q_{=C-Ni} = 19$ *ккал*.

Для реакции (8) на железном катализаторе, по данным Клара [12], $= 10$ *ккал / моль*. Эта величина вместе с $Q_{H-Fe} = 49{,}4$ *ккал* [2] привоит к $Q_{=C-Fe} = 19{,}3$ *ккал*. Если и $\varepsilon_3 = 10{,}7$ *ккал* [13], то $Q_{H-Fe} = 18{,}8$ *ккал*.

На платиновых катализаторах энергия активации реакции (8) равна),7 *ккал / моль* [13] (как и на ряде других металлов) или 10 *ккал / моль* 4, 15]. Из этих величин, а также $Q_{H-Pt} = 54{,}2$ *ккал*, получаем $Q_{=C-Pt} = 14{,}1—14{,}6$ *ккал*.

На палладиевых катализаторах ε_3 также равна 10,7 *ккал / моль* [13]; та величина, вместе с $Q_{H-Pd} = 53{,}3$ *ккал* приводит к $Q_{=C-Pd} = 15{,}0$ *ккал*. ля реакции (8), по данным [15] $\varepsilon_3 = 10$ *ккал / моль*, откуда $Q_{=C-Pd} = 15{,}6$ *ккал*.

Использование значений $Q_{H-Pt} = 50{,}0$ *ккал* и $Q_{H-Pd} = 50{,}9$ *ккал* пр[иводит] к $Q_{=C-Pt} = 18{,}3$ и $18{,}9$ *ккал* и $Q_{=C-Pd} = 17{,}4$ *ккал*, а для реа[кции] (9) на платине, для которой $\varepsilon_4 = 22$ *ккал / моль* [14], имеем $Q_{=C-Pt} = 15{,}6$ *ккал* (использование значения $Q_{H-Pt} = 54{,}2$ *ккал* для этой реа[кции] не приводит к разумной величине $Q_{=C-Pt}$).

Энергия связи с углеродом, находящимся [в] соединении с тройной связью $Q_{\equiv C-K}$. Для определен[ия] энергии связи $Q_{\equiv C-K}$ могут быть использованы реакции гидрогенизац[ии] ацетиленовых соединений. При этом будем считать, что адсорбция ацет[и]леновых соединений на поверхности металлических катализаторов пр[о]исходит с раскрытием двух связей, причем, если гидрирование идет [до] этиленовых соединений, олефиновая связь вновь образуется при десор[б]ции. Такое предположение подтверждается исследованием инфракрасн[ых] спектров адсорбированных на никеле этилена и ацетилена [16], показа[в]шим отсутствие у адсорбированных соединений двойной связи. Из кин[е]тических и потенциометрических данных [17] вытекает, что тройная свя[зь] адсорбируется на катализаторе прочнее двойной; так как энергия разры[ва] одной из тройных связей меньше, чем одной из двойных связей, такая ка[р]тина не могла бы иметь места, если бы при адсорбции ацетиленового с[о]единения оставалась двойная связь.

Рассмотрим реакции

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 \qquad (1[4])$$

и

$$CH_3C \equiv H + H_2 = CH_3CH = CH_2 \qquad (1[5])$$

Высота энергетического барьера этих реакций $-E_5$ в соответствии с изл[о]женными соображениями, выразится следующим образом:

$$Q_{C\equiv C} + Q_{C=C} + Q_{H-H} - 2Q_{\equiv C-K} - 2Q_{H-K} = -E_5, \qquad (1[6])$$

где $Q_{C\equiv C}$ — энергия разрыва одной из связей $C \equiv C$, откуда

$$Q_{C\equiv K} = {}^1/_2 (Q_{C\equiv C} + Q_{C=C} + Q_{H-H}) - Q_{H-K} - {}^2/_3\varepsilon_5, \qquad (1[7])$$

где ε_5 — энергия активации.

Реакции (14) и (15) изучались Бондом и Шериданом [18] в интервал[е] 0—198° С на никеле, платине и палладии, нанесенных на силикагел[ь]. Для никелевого катализатора $\varepsilon_5 = 14{,}2$ *ккал / моль*. Подставляя эту вел[и]чину в уравнение (17), а также $Q_{C\equiv C} = 37{,}4$ *ккал*, $Q_{C=C} = 46{,}7$ *кка[л]*, $Q_{H-Ni} = 50{,}1$ *ккал*, получаем $Q_{\equiv C-Ni} = 34{,}5$ *ккал*. На железе $\varepsilon_6 = 13{,}5$ *ккал / моль* [20], откуда получаем $Q_{\nabla C-Fe} = 21{,}8$ *ккал / моль*.

Для платины $\varepsilon_5 = 17{,}3$ *ккал / моль*, откуда, с помощью $Q_{H-Pt} = 54{,}2$ *ккал*, получаем $Q_{\equiv C-Pt} = 28{,}4$ *ккал*.

На палладии $\varepsilon_5 = 16{,}5$ *ккал / моль*, подставляя это значение в ура[в]нение (17), вместе с $Q_{H-Pd} = 53{,}3$ *ккал*, находим $Q_{\equiv C-Pd} = 29{,}8$ *ккал*.

При $Q_{H-Pt} = 50{,}0$ *ккал* и $Q_{H-Pd} = 50{,}9$ *ккал*, получаем $Q_{\equiv C-Pt} = 32{,}6$ *ккал* $Q_{\equiv C-Pd} = 32{,}2$ *ккал*.

Влияние образования трехчленного цикла на вели[]чины энергии связи с углеродом. Для выяснения данно[го] вопроса вычислим энергию связи поверхности катализаторов с углеро[]дом, находящимся в трехчленном цикле, $Q_{\nabla C-K}$ и сравним с энергиям[и] связи Q_{-C-K}. С этой целью используем реакцию гидрогенолиза цикло[]пропана

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ H_2C — CH_2 \end{array} + H_2 = C_3H_8, \qquad (1[8])$$

изучавшуюся Бондом и Шериданом [19] в интервале 50—203° С на ни[]келе, платине и палладии. Высота ее энергетического барьера $-E$

ıразится следующим образом:

$$Q_{\underset{\vee}{\mathrm{C-C}}} + Q_{\mathrm{H-H}} - 2Q_{\nabla\mathrm{C-K}} - 2Q_{\mathrm{H-K}} = -F_6, \qquad (19)$$

ıе $Q_{\underset{\vee}{\mathrm{C-C}}}$ энергия размыкания цикла, откуда

$$Q_{\nabla\mathrm{C-K}} = {}^1/_2 (Q_{\underset{\vee}{\mathrm{C-C}}} + Q_{\mathrm{H-H}}) - Q_{\mathrm{H-K}} - {}^2/_3\, \varepsilon_6, \qquad (20)$$

ıе ε_6 — энергия активации реакции (18).

Величину $Q_{\underset{\vee}{\mathrm{C-C}}}$ находим из значения энергии разрыва связи С — С, вычетом энергии напряжения в трехчленном цикле, т. е. $Q_{\underset{\vee}{\mathrm{C-C}}} =$ 66,2—9,1 = 57,1 *ккал*.

Для никелевого катализатора $\varepsilon_6 = 10{,}6$ *ккал / моль*. Подставляя ее уравнение (20), вместе с $Q_{\mathrm{H-Ni}} = 50{,}1$ *ккал* и другими, указанными ıличинами, получаем $Q_{\nabla\mathrm{C-Ni}} = 23{,}5$ *ккал*.

На железе $\varepsilon_6 = 13{,}5$ *ккал / моль* [20], откуда получаем $Q_{\nabla\mathrm{C-Fe}} =$ 21,8 *ккал*.

На платине $\varepsilon_6 = 8{,}9$ *ккал / моль*, подставляя эту величину, вместе $Q_{\mathrm{H-Pt}} = 54{,}2$ *ккал*, получаем $Q_{\nabla\mathrm{C-Pt}} = 20{,}5$ *ккал*.

Для палладия $\varepsilon_6 = 8{,}1$ *ккал / моль*, откуда, используя $Q_{\mathrm{H-Pd}} =$ = 53,3 *ккал*, находим $Q_{\nabla\mathrm{C-Pd}} = 22{,}0$ *ккал*.

При $Q_{\mathrm{H-Pt}} = 50{,}0$ *ккал* и $Q_{\mathrm{H-Pd}} = 50{,}9$ *ккал*, имеем $Q_{\nabla\mathrm{C-Pt}} = 24{,}7$ *ккал* $Q_{\nabla\mathrm{C-Pd}} = 22{,}9$ *ккал*.

Как видно, замыкание в трехчленный цикл увеличивает прочность ıязи катализатора с углеродом, по сравнению с углеродом, находяıимся в соединении при двойной связи.

Влияние образования ароматического цикла ıа величины энергии связи с углеродом. Для ıяснения этого вопроса, вычислим энергию связи с углеродом, находяıимся в бензольном кольце $Q_{\mathrm{C(ap)-K}}$. Такое рассмотрение носит более приıлиженный характер, чем предыдущие, поскольку своеобразие структуры ıензола, наличие энергии стабилизации, частокола π-связей, а также его ıлоскостное расположение на поверхности металлов вызывают трудности ıчета всех факторов, могущих влиять на величины энергий связи, в частıости на энергию связи катализатора с водородом, которую мы предпоıагаем практически не меняющейся. Однако для оценки и сопоставления ıеличины энергий связи, приводимые здесь расчеты представляются ıправданными.

Рассмотрим реакцию изотопного обмена дейтерия с бензолом на никеле ı платине. Предполагаем секстетную модель адсорбции бензола, т. е. его ıлоскостное расположение на поверхности катализатора, как указывает ıа это мультиплетная теория. Поскольку в данной реакции сохраняется ıензольная структура

$$C_6H_6 + D_2 = C_6H_5D + HD \qquad (21)$$

ıнергия стабилизации может влиять только на связь С—Н, так как энерıию разрыва связи С—С здесь учитывать не нужно (хотя на нее существенıо влияет энергия стабилизации). Расчет с использованием табличных ıанных [6] показывает, что энергия стабилизации увеличивает энергию ıазрыва связи С — Н в бензоле лишь на 0,9 *ккал* [21]. Во всяком случае ıезначительное влияние энергии стабилизации на $Q_{\mathrm{C-H}}$ позволяет ıумать, что ее влияние на $Q_{\mathrm{H-K}}$ будет еще меньше.

Высота энергетического барьера реакции (21) — E_7 будет выражаться, ıо аналогии с уравнением (11),

$$Q_{\mathrm{C-H}} + Q_{\mathrm{D-D}} - Q_{\mathrm{C(ap)-K}} - Q_{\mathrm{H-K}} - 2Q_{\mathrm{D-K}} = -E_7, \qquad (22)$$

откуда

$$Q_{C_{(ap)}-K} = Q_{C-H} + Q_{D-D} - 2Q_{D-K} - Q_{H-K} - {}^4/_3\varepsilon_7 \qquad (23)$$

Энергия активации реакции (21) на никеле, по данным Гринхэфа и Поляни [22] $\varepsilon_7 = 15$ *ккал/моль*. Подставляем эту величину в уравнение (22), а также $Q_{C-H} = 90{,}5 = 0{,}9 = 91{,}4$ *ккал*, вместе с $Q_{H-Ni} = Q_{D-Ni} = 50{,}1$ *ккал*, откуда получаем $Q_{C_{(ap)}-Ni} = 27{,}1$ *ккал*.

На платине, по тем же данным $\varepsilon_7 = 7{,}3$ *ккал/моль*, при помощи которой находим $Q_{C_{(ap)}-Pt} = 23{,}0$ *ккал*.

Обсуждение результатов

Результаты расчетов показывают возможность применения данного варианта кинетического метода для нахождения энергий связи поверхности металлических катализаторов с углеродом на основе значений энергий связи с легким и тяжелым водородом. Эта возможность вытекает из наблюдаемого незначительного влияния изменения активности и даже химической природы металлических катализаторов на величины их энергий связи с водородом, хотя, строго говоря, метод должен применяться к катализаторам одинакового способа приготовления. Полученные величины энергий связи являются усредненными характеристиками реакционноспособной части поверхности катализаторов.

Значения энергий связи поверхности металлических катализаторов в литературе почти полностью отсутствуют. Значения Q_{-C-Ni} и $Q_{=C-Ni}$, полученный ранее из оценки легкости протекания последовательных реакций сложных органических соединений [5], как отмечалось выше, хорошо согласуются с вычисленными данными методом. Эли [23], при помощи уравнения Полинга, рассчитал, что $Q_{=C-Ni}=50{,}2$ *ккал*. Ранее [2] нами указывалось, что расчеты Эли, относящиеся к наиболее активным участкам адсорбирующей поверхности металла, не могут быть сравнимы с полученными нами величинами.

В таблице представлены средние или наиболее вероятные значения энергий связи поверхности металлических катализаторов с углеродом, полученные нами.

Энергия связи поверхности металлических катализаторов с углеродом, в *ккал*

Катализатор	Тип связи				
	—C	=C	≡C	∇C	◇C
Ni	7,7	19,9	34,5	23,5	27,1
Fe	—	19,3	—	21,8	—
Pt	5,2	14,1	28,4	20,5	23,0
Pd	5,5	15,0	29,8	22,0	—

Как видно из табл., имеет место закономерное нарастание прочности связи катализатора с углеродом по мере увеличения кратности связи, к которой он примыкает. Наиболее слабо связан с поверхностью углерод, примыкающий к ординарной связи; с другой стороны, реакции таких соединений протекают с высокой энергией активации, например, для реакции гидрогенолиза этана $\varepsilon = 43$ *ккал/моль*, а для изотопного обмена метана с дейтерием $\varepsilon = 20$—28 *ккал/моль*. По-видимому, чем прочнее (до определенного предела) связан углерод с поверхностью, тем более реакционноспособна адсорбированная молекула.

Образование трехчленного цикла, как видно из той же таблицы, усиливает прочность связи углерода с поверхностью катализатора, по сравнению с углеродом, находящимся в соединениях с ординарной и двойной

зью. Образование ароматического кольца еще более усиливает проч-
ть связи катализатора с углеродом.
Колебания активности катализаторов, приводящие к относительно
ольшим изменениям энергии активации, как показывают приведенные
ные, вызывают сравнительно небольшие изменения энергии связи.
лако в случае резких колебаний активности, например, при переходе
ктивным пленкам, изменения энергии связи могут быть значительными,
бенно если численное значение энергии связи мало, например, Q_{-C-Ni}.
кие изменения естественны, поскольку изменение активности катали-
ора должно быть в первую очередь обусловлено изменением его ад-
бционной способности.
Из той же таблицы видно, что при переходе от одного рассмотренного
алла VIII группы периодической системы к другому, изменения соот-
тствующих энергий связи их поверхности с углеродом сравнительно
же невелико: для Q_{-C-K} изменяется максимум на 2,5 *ккал*, остальные
ргии связи — на 3—6 *ккал*. Эти изменения не превышают изменений при
еходе, например, от малоактивных к высокоактивным образцам того же
ализатора.
При рассмотрении энергий связи металлических катализаторов с водо-
ом [2] было высказано предположение, что соответствующие реакции
ществляются в интервале мест неоднородной поверхности катализатора
тимальными величинами энергий связи с водородом. Так как измене-
энергий связи с углеродом при переходе от одного катализатора к
гому в большинстве случаев невелики, то указанное предположение
кно распространить и на рассматриваемые здесь энергии связи.
В недавно опубликованной работе В. Н. Кондратьева [24] приведены
ые табличные данные энергий разрыва связей, которые в случае связей
омами углерода существенно отличаются от [6] за счет выбора других
чений теплоты атомизации углерода. Энергия связи Q_{H-K} и Q_{D-K} при
ользовании данных [24] не меняется. Пересчет величин, приведенных
аблице, с помощью данных [24] приводит к возрастанию значений
ргий связи на 8,2—9,4 *ккал*, без изменения их последовательности.

Выводы

1. На основе кинетического метода предложен новый вариант метода
еделения и расчета энергий связи поверхности металлических ката-
аторов с углеродом с помощью величин энергий связи катализаторов
одородом. Метод использует простейшие реакции изотопного обмена,
рогенизации и гидрогенолиза низших гомологов органических соеди-
ий.
2. Вычислены величины энергий связи поверхности никеля, железа,
тины и палладия с углеродом, примыкающим к одинарной, двойной,
йной связи, в трехчленном и ароматическом циклах.
3. Увеличение кратности связи, находящейся по соседству с углеро-
, повышает прочность его связи с поверхностью катализатора. При
азовании трехчленного или ароматического циклов прочность связи
ализатора с углеродом увеличивается по сравнению с прочностью
зи с углеродом по соседству с одинарной или двойной связи.
4. При не очень больших колебаниях активности образцов катализа-
а соответствующие энергии связи меняются сравнительно мало, как
и переходе от одного металла к другому. Это позволяет предположить,
реакции органических соединений на поверхности рассмотренных ка-
изаторов осуществляются, в основном, в интервале мест с оптималь-
и величинами энергий связи с углеродом.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила
6. III. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, Докл. АН СССР, 113, 335, 1
2. С. Л. Киперман и А. А. Баландин. Ж. физ. химии, 32, 828, 1
3. А. А. Баландин, Ж. общ. химии, 16, 793, 1946.
4. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии, 30, 1 1636, 1956.
5. А. А. Баландин, Докл. АН СССР, 107, 85, 1956.
6. Т. Котрелл, Прочность химических связей, ИИЛ, М., 1956.
7. K. Morikawa, W. S. Beneclict, H. S. Taylor, J. Amer. Che Soc., 58, 1445, 1795, 1936.
8. Bureau of Stand., Circ. N 500, Washington, 1952.
9. C. Kemball, Proc. Roy. Soc., A. 217, 356, 1953.
10. G. H. Twigg, Trans. Faraday Soc., 35, 935, 1939.
11. G. Jenkins, E. K. Rideal, J. Chem. Soc., 2490, 1955.
12. A. Klar, Z. phys. Chem. A174, I, 1935.
13. O. Beeck, Rev. Mod. Phys., 17, 61, 1945.
14. A. a. L. Farkas. J. Amer. Chem. Soc., 60, 22, 1938.
15. G. M. Schwab. R. Zorn, Z. phys. chem. B22, 169, 1936.
16. W. A. Pliskin, R. R. Eishens, J. Chem. Phys. 24, 482, 1956.
17. Д. В. Сокольский и О. С. Попов, Сб. «Каталитическое гидрирова и окисление», Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1955.
18. G. G. Bond, J. Sheridan, Trans. Faraday Soc., 48, 651, 1952.
19. G. G. Bond, J. Sheridan. Trans. Faraday Soc., 48, 712, 1952.
20. K. E. Hayes, H. S. Taylor. Z. phys. Chem. N. F., 15, 127, 1958.
21. Г. М. Леви и А. А Баландин. Изв. АН СССР, ОХН, 1958.
22. R. Greenholgh, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 35, 520, 1939.
23. D. D. Eley, Disc. Faraday Soc., 8, 34, 1950.
24. В. Н. Кондратьев, Успехи химии, 26, 861, 1957.

THE BOND ENERGIES OF METALLIC CATALYST SURFACES WITH CARBO

***S. L. Kiperman* and *A. A. Balandin* (*Moscow*)**

Summary

A procedure has been proposed for determining the bond energies of metallic cata surfaces with carbon from kinetic data with the aid of bond energy values for the cata with hydrogen. In the procedure use is made of the simplest reactions of isotopic excha hydrogenation and hydrogenolysis of the lower homologs of organic compounds.

The bond energy values have been calculated for nickel, iron, platinum and p dium surfaces with carbon adjacent to single, double and triple bonds in three-memb and aromatic rings.

Increasing adjacent to carbon bond order increases the strength of the carbon b to the catalyst surface. On formation of a three-membered or aromatic ring the stre of the carbon—catalyst surface bond is greater than the strength of the bond with ca adjacent to a single or double bond.

For small changes in activity of the catalyst specimens the corresponding bond e gies change comparatively little. This also holds on passing from one metal to anoth

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 9

[К]ИНЕТИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ И МЕХАНИЧЕСКИМИ ВОЛНАМИ

О РОЛИ СТРУКТУРНЫХ АНСАМБЛЕЙ В ПЕРВИЧНОМ АКТИВАЦИОННОМ АКТЕ ПРОЦЕССА ФОТОСИНТЕЗА

С. С. Васильев

Описанию новейших исследований физико-химических процессов, имею[щих] место при фотосинтезе углеводов в клетках зеленых растений, посвя[щен] ряд книг [1—4], обзорных [5—11] и оригинальных статей. Но до сих [пор] еще не ставилась задача — выяснить связь между течением реакции [фот]осинтеза и особенностями строения тех структурных элементов, в кото[рых] протекает эта реакция в клетках растений. Этот вопрос рассматрива[ет]ся в настоящей работе на основе анализа условий поглощения энергии [мол]екулами в структурных ансамблях [12, 13].

В зеленых клетках хлорофилл локализован в хлоропластах и концентрируется [ещ]е более мелких структурных единицах — гранулах. Структура хлоропластов и [гран]ул рассмотрена в книгах Фрей-Вислинга [1] и Рабиновича ([2], т. 1, стр. 359—...). Здесь отметим лишь, что гранулы плоски и цилиндричны, имеют в диаметре от ... до 2 μ и толщину около 0,2 μ. Каждая гранула разделяется на тонкие диски, ко[тор]ые образованы из протеинов и сцеплены друг с другом жироподобными липоид[ным]и пластинами. Молекулы хлорофилла заключены между липоидными пластинами, [при]чем плоское гидрофильное кольцо молекулы (хлорофиллин) располагается между [дис]ками, а длинная гидрофобная цепь молекул (фитол) погружена в липоидный слой. [Хлор]опласты обладают двойным лучепреломлением, обусловленным их пластинчатой [стру]ктурой. При этом оптическая ось проходит через центр пластин перпендикулярно [их] плоскостям; электрический вектор необыкновенного луча колеблется перпенди[кул]ярно пластинам, а электрический вектор обыкновенного луча — параллельно [пла]стинам. При наполнении больших хлоропластов жидкостью, диэлектрическая [пос]тоянная которой $\varepsilon' = 1{,}58$, отрицательное двойное преломление исчезает, сменяясь [сла]бым положительным, обусловленным собственным преломлением липоидных пла[стин]а [14].

Исследования при помощи люминесцентного микроскопа [15] показали, что гра[нул]ы ярко флуоресцируют на слабо флуоресцирующем фоне стромы хлоропластов. [Эле]ктронный микроскоп открыл гранулы в тех хлоропластах, которые ранее казались [гом]огенными. В бактериях нет гранул, но размеры бактерий близки к размерам гра[нул]. Поэтому можно сказать: в зеленых клетках хлорофилл концентрируется в гра[нул]ах; гранулы могут появляться либо индивидуально, либо комбинируясь в хлоро[пла]сты [16]. Во всяком случае, во всех исследованных до сих пор случаях нахождение [хл]орофилла в клетках всегда связано с ламинарной структурой [16, 17]. На ранних [ста]диях развития электронный микроскоп обнаруживает решетчатую структуру гра[нул] [18].

Основываясь на данных, касающихся строения гранул, представим [себ]е две смежные липоидные пластинки гранул в виде пластин плоского [кон]денсатора, между которыми находятся способные поглощать свет моле[кул]ы хлорофилла. Представим себе, что когда в силу двойного лучепре[лом]ления между этими слоями распространяется свет, электрический век[тор] необыкновенного луча заряжает легко поляризуемые пластины до [нек]оторого потенциала. При этом учтем, что в отличие от металлических [пла]стин обычного плоского конденсатора образованные из липоидных [мол]екул пластины могут заряжаться не вполне равномерно, на что отчас[ти] указывает решетчатая структура гранул, хорошо заметная на ранних [ста]диях их развития. Это будет означать, что заряды на пластинах будут [обр]азовывать некоторую сетчатую мозаику, т. е. что активная в смысле

приобретения заряда поверхность пластин составит некоторую долю $\varkappa <$ от их видимой поверхности.

Обозначим видимый радиус пластин через ρ, расстояние между пл[астинами] через Λ, действительную часть диэлектрической проницаемос[ти] среды между пластинами через ε'. Тогда найдем, что электрическая е[м]кость конденсатора, образованного указанными двумя липоидными сло[я]ми в единицах CGSE будет равна

$$C_A^{(e)} = \varkappa \frac{\varepsilon' \rho^2}{4\Lambda}.$$

Обратим также внимание на то, что любой реальный конденсатор не явл[я]ется идеализированной «чистой» емкостью, а представляет собой неко[то]рый колебательный контур, индуктивность которого обусловливает[ся] магнитным полем электрического тока, который проходит через конде[н]сатор в процессе его зарядки или разрядки.

Расчет индуктивности, соответствующей магнитному полю плоского конденсато[ра] был выполнен Руденбергом, разрабатывавшим теорию грозового разряда [19]. [Он] рассматривал облако и его электрическое изображение в земле как обкладки плоско[го] конденсатора, через который может проходить ток смещения и ток разряда конденс[а]тора. Для случая, когда через такой конденсатор проходит ток смещения, расчет в[ы]полняется следующим образом. Напряженность магнитного поля H внутри цили[н]дрического проводника на расстоянии r от его оси будет равна [20]:

$$H = 2\pi r \frac{i}{\pi \rho^2} = \frac{2ri}{\rho^2}.$$

где i — сила тока, текущего через проводник. Объем цилиндра радиуса r и высотою [Λ] равен $\Omega = \pi r^2 \Lambda$, и тогда $d\Omega = 2\pi r \Lambda dr$. Так как $\mu = 1$, то энергия магнитного по[ля] между пластинами равна

$$\int_0^{\rho} \frac{\mu H^2}{8\pi} d\Omega = \frac{\Lambda i^2}{\rho^4} \int_0^{\rho} r^3 dr = \frac{\Lambda i^2}{4} = \frac{Li^2}{2}, \quad (2)$$

где L — индуктивность рассматриваемого пространства.

Принимая, что индуктивность структурного ансамбля, образованно[го] реальным плоским конденсатором, определяется формулой (2) и, обозн[а]чая эту индуктивность в единицах CGSM через $L_A^{(m)}$ и в единицах CGS[E] через $L_A^{(e)}$, найдем

$$L_A^{(m)} = \frac{\Lambda}{2}; \qquad L_A^{(e)} = \frac{\Lambda}{2c^2}, \quad (3)$$

где $c = 3 \cdot 10^{10}$.

Тогда собственная круговая частота контура, состоящего из емко[с]сти C_A и индуктивности L_A, будет равна

$$\omega_A = \frac{2\pi c}{\lambda_A} = \frac{c}{\sqrt{C_A^{(e)} L_A^{(m)}}}. \quad (4)$$

где λ_A длина волны, соответствующая частоте ω_A.

На основании (1), (3) найдем соотношение между радиусом пластин и длиною волны λ_A

$$\rho = \sqrt{\frac{2}{\varepsilon'}} \frac{\lambda_A}{\pi \varkappa}. \quad (5)$$

Допустим также, что гранулы с содержащимися между их пласти[н]нами молекулами хлорофилла являются «элементарными структурными ансамблями с согласованными частотами» [13], так что можно положит[ь]

$$\omega_A \sim \omega_{nm}; \quad \lambda_A \sim \lambda_{nm}, \quad (6)$$

где ω_{nm} и λ_{nm} круговая частота и длина волны, соответствующие макси[]муму полосы поглощения молекул хлорофилла в фотохимической актив[]ной области.

Для живых клеток максимумы полос поглощения располагаются $\lambda_{nm} = 430$ до $\lambda_{nm} = 690\ m\mu$ ([2], т. II, стр. 106). Полагая $\varepsilon' = 1{,}58$ и ≈ 1, из (5), (6) найдем, что диаметр пластин $d = 2\rho$ будет равен 3—0,5 μ. Эти вычисленные значения близки к действительным разме-м диаметра гранул, которые колеблются от 0,3 до 2 μ. При этом вестно, что более крупные гранулы встречаются у темнолюбивых стений ([2], т. 1, стр 363). Для этих растений, по-видимому, пласти-гранул более рыхлы, так что для них $\varkappa < 1$.

Таким образом мы приходим к фундаментальному выводу, согласно торому оказывается возможным рассматривать гранулы как элементар-ые структурные ансамбли, в которых при длине волны фотохимически тивного света возникает резонанс между колебаниями электрического ля в падающей волне и электромагнитными колебаниями в ансамбле. ак было показано ранее [13], при этом должна иметь место повышенная роятность возбуждения молекул, входящих в ансамбль — в рассмат-иваемом случае — молекул хлорофилла.

Заметим, что соединение n дискообразных слоев гранул в столбики может изменить собственной частоты ω_A образованного таким образом самбля, так как при этом в n раз уменьшится емкость C_A, но одновре-нно в n раз увеличивается и индуктивность L_A.

Вычислим коэффициент структурного усиления поглощения энергии ектромагнитных волн молекулами хлорофилла, которые входят в состав ссматриваемого элементарного структурного ансамбля. Этот коэффи-ент определяется формулой [13]

$$\sigma_{nm} = \frac{W^*_{nm}}{W_{nm}} = \frac{L_{nm}}{L^*_{nm}}. \tag{7}$$

е W_{nm} — мощность, поглощаемая в единице объема молекулами, нахо-щимися в состоянии простого статистического смешения, W^*_{nm} мощность, глощаемая в единице объема теми же молекулами, в том случае, когда и включены в состав структурного ансамбля; L_{nm} — индуктивность моле-лярного колебательного контура, который эквивалентен квантовому циллятору поглощающей свет молекулы, L^*_{nm}— эффективная индук-вность возбужденных молекул в ансамбле. При этом

$$L^{(e)}_{nm} = \frac{l^2}{e^2}\frac{m}{f_{nm}}; \tag{8}$$

$$L^{*(e)}_{nm} = L^{(e)}_A N_m \frac{l^2}{l^2_A}\frac{R_A}{R_E}\frac{1}{\cos^2\psi}. \tag{9}$$

е e — заряд электрона, m — масса электрона, f_{nm} — сила осциллятора, $_m$ — число поглощающих свет молекул, входящих в состав ансамбля, — средняя длина отдельной поглощающей свет молекулы, l_A — расстояние ежду двумя крайними точками в ансамбле, на которые действует электри-еское поле при оптимальной ориентации ансамбля, $\cos^2\psi$ — коэффициент иентации, R_E — эквивалентное активное сопротивление, соответствующее оглощению энергии в ансамбле возбужденными молекулами, испыты-ающими при этом переходы $m \to n$. Наконец $R_A = R_E + R_M$, где $_M$ — «сопротивление рассеяния», дополнительно вносимого самим ан-амблем.

Если Ω_A — объем ансамбля и n_m концентрация молекул, находя-ихся на уровне m, то

$$N_m = \Omega_A \cdot n_m. \tag{10}$$

рассматриваемом случае

$$\Omega_A = \varkappa\pi\rho^2\Lambda. \tag{11}$$

Обозначая через c_m концентрацию, выраженную в *моль/л*, и замечая, что $n_m = c_m \cdot 6 \cdot 10^{20}$, получим из (10) и (11)

$$N_m = \varkappa \pi \rho^2 \Lambda c_m \cdot 6 \cdot 10^{20}. \qquad (12)$$

На основании (3), (7), (8), (9), (12) получим

$$\sigma_{nm} = \frac{m}{e^2} \frac{l_A^2}{\varkappa \Lambda^2 \rho^2 c_m f_{nm}} \frac{R_E}{R_A} \cos^2\psi. \qquad (13)$$

Отношение $m/e^2 = 3{,}9 \cdot 10^{-9}$. Для молекул хлорофилла $f_{nm} = 0{,}24$ ([2], т. II, стр. 40), кроме того, для гранул $c_m \sim 0{,}1$ ([2], т. I, стр. 414). Подставляя $\varkappa = 1$; $\rho = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$, $l_A \sim \Lambda$, получим

$$\sigma_{nm} \approx 250 \frac{R_E}{R_A} \cos^2\psi \leqslant 250. \qquad (14)$$

Простое сопоставление поглощения света листьями или зелеными водорослями и растворами пигментов, извлеченных из этих объектов, показывает, что подобные измерения не обнаруживают ни полного совпадения ни значительного различия ([2], т. II, стр. 95—104). Но условия поглощения света молекулами хлорофилла в клетках и в растворах весьма различны ([2], т. II, стр. 83, 85, 124, 275—276; 451—452). Поэтому, даже при большой близости в непосредственно наблюдаемом поглощении света хлорофиллом в клетках и в растворах, никак нельзя утверждать, что каждая молекула хлорофилла в клетке поглощает света ровно столько же, сколько та же молекула может поглотить в растворе. К этому надо присоединить то, что, например, данные Ноддака и Эйхоффа [21] по исследованию поглощения света водорослью *Chlorella* противоречат измерениям Зейбольда и Вейсвейлера [22] и что Метцнер [15] и Варбург с сотрудниками [23] высказывают предположение, что не весь хлорофилл в клетках в равной степени участвует в поглощении света.

Далее отметим, что недавно Габриельсен [24] произвел детальное сопоставление фотосинтетической способности листьев разнообразных растений с содержанием в этих листьях хлорофилла, а также со способностью листьев поглощать свет. Было найдено, что линейная зависимость между поглощением света и содержанием хлорофилла имеет место только до тех пор, пока это содержание не превышает приблизительно 2 *мг/дм*^{2} поверхности листьев, дальнейшее же увеличение количества хлорофилла не приводит к росту поглотительной способности. Анализ этих данных показывает, что квантовый выход фотосинтеза даже при указанной линейной зависимости был невелик — на одну молекулу фиксированной углекислоты поглощалось около 14 квантов, что соответствует использованию 20% поглощенной энергии на фотосинтез.

Таким образом видно, что изучение поглощения света листьями производилось при условиях, не соответствующих максимальному использованию поглощаемой энергии, которое согласно данным Варбурга [23] может приближаться к 100%, т. е. соответствовать потреблению всего 2,8 квантов на молекулу фиксированной углекислоты. Правда, Франком [8, 25] оспаривалась возможность столь высокого использования энергии на фотосинтез. Но и этот автор не отрицает возможности того, что фотосинтез может осуществляться с использованием около 50% поглощаемой энергии. Особый интерес представляют также опыты А. Л. Курсанова и Б. Б. Вартапетьяна [26], в которых было установлено, что содержание хлорофилла в зеленых плодах томатов составляет всего 0,25% от содержания его в листьях, в то время как интенсивность фотосинтеза составляет 4—5% от среднего фотосинтеза листьев. Это указывает на то, что безусловно возможны случаи, когда фотосинтетический аппарат функционирует с исключительно высоким коэффициентом использования хлорофилла.

Далее, представляется очевидным, что поглощение света молекулами хлорофилла в растворе протекает в среднем равномерно во время всей

тельности освещения. Исследованиями же Эмерсона и Арнольда [27], авно подтвержденными Коком и Бусингером [28], установлено, что фоинтез может протекать как периодический процесс, в котором первич. фотоактивация, длящаяся $\sim 10^{-5}$ сек., сменяется темновым периодом, ющим длительность 0,03—0,4 сек. При этом квантовый выход фототеза при ярком освещении вспышкой оказывается равным квантовому ходу при непрерывном освещении, если только общее количество пощаемой энергии $E = \int I dt$, где I интенсивность света, оказывается одиовым. Это указывает на тождественность механизма фотосинтеза при ающем и при непрерывном освещении, т. е. на то, что фотосинтез гда протекает как периодическая смена элементарных актов возбужия молекул хлорофилла и последовательности ряда темновых реакций, время которых энергия возбужденных молекул хлорофилла преобратся в свободную энергию синтезируемых углеводородов. Исследование механизма темновых реакций показало, что энергия возбуждения молег хлорофилла преобразуется в энергию фосфатных макроэргических свя, с образованием аденозиндифосфорной (ADP) или аденозинтрифосфор (ATP) кислот в энергию восстановленной формы дифосфопирадинлеотида (DPNH) или трифосфопиридиннуклеотида (TPNH) [6, 7, 29, . При этом на каждую фиксированную молекулу углекислоты расхоются 3 молекулы ATP и 2 молекулы TPNH.

Если в экстракте из зеленых клеток присутствует избыток ATP и NH, процесс образования триозы из углекислоты может осуществляться отсутствие структурных фрагментов хлоропластов [7]. Но для образоия указанных молекул ATP и DPNH необходимы хлоропласты или их агменты [29—31]. Таким образом видно, что если поглощение света рофиллом и последующее превращение кванта в энергию молекул P, ATP, DPNH, TPNH можно представить себе как последовательность омолекулярных реакций, то весь процесс синтеза молекулы триозы яется весьма сложной реакций, требующей для своего осуществле наличия в некоторой ограниченной области гранул наряду с молекуми CO_2 и другими веществами и ферментами обязательно 9 молекул ADP и ATP) и 6 молекул DPNH (или TPNH). Образование этих молекул трет не менее 9—18 квантов. Отсюда следует, что в гранулах должно иметь то какое-то особое условие, обеспечивающее высокую вероятность пользования большого числа квантов в ограниченной области пространства.

Заметим, что Эмерсон и Арнольд [27] нашли также, что в поглощении нтов света, необходимых для фиксации одной молекулы углекислоты, ствуют около 2500 молекул хлорофилла. Такой комплекс был назван отосинтетической единицей». При этом предполагалось, что после пощения кванта света какой-либо из молекул поглощенная энергия совер- ет миграцию в пределах «фотосинтетической единицы», в виде «экситона» «центра восстановления», в котором, собственно, и происходит первичй акт фотосинтеза. Теория подобной миграции энергии разрабатывалась дом исследователей [32—37] и в настоящее время концепция фототетических единиц и миграции энергии полностью сохраняется в литеуре по фотосинтезу [28, 38, 39]. Поэтому совокупность центров восстаэления, объединенных в некоторой области, в которой происходит син триозы и по направлению которого мигрируют поглощаемые кванты, кет обозначаться как «центр фотосинтеза». Из теории же миграции энер в кристаллах известно, что эта миграция обычно заканчивается в ках, в которых имеются какие-либо посторонние включения. Например, рирующая в кристаллах антрацена энергия высвечивается в местах ючения навтацена. Так как для первичного акта фотосинтеза необхо неорганический фосфор, то можно думать, что в гранулах центрами, которых заканчивается миграция энергии, будут области, достаточно атые молекулами, содержащими неорганический фосфор. Но первич-

ный акт фотосинтеза осуществляется в краткое время (10^{-5}—10^{-4} сек во время которого в центрах фотосинтеза должно собраться не менее 9 18 квантов. Поэтому представляется невероятным, чтобы подобное ко центрирование энергии могло осуществляться в порядке простой диффузионной флуктуации, тем более, что при этом должно быть обеспечено в сокое использование поглощенной энергии. Кроме того, после заверш ния первичного акта поглощения света внутри тех же гранул осуществл ется перемещение промежуточных и конечных продуктов фотосинте так как известно, что во всяком случае фотосинтез и накопление крахма протекают в различных участках пространства ([17], 4, стр. 371)

Все это вынуждает предположить, что внутри гранул должны сущ ствовать особые пути миграции энергии, которые, быть может, так и иначе связаны с путями движения промежуточных и конечных продукт фотосинтеза.

На особый характер расположения и взаимодействия молекул хлор филла внутри гранул указывают следующие факты. Исследования Л вингстона [40] показывают, что метастабильные молекулы хлорофилл при молярной концентрации хлорофилла в растворе $\sim 10^{-6}$ имеют продо жительность жизни $6 \cdot 10^{-4}$сек. и что эти молекулы в растворе теряю энергию возбуждения в результате бимолекулярных столкновений. О сюда непосредственно следует, что если молекулы хлорофилла не имел бы какого-то особого расположения и взаимодействия внутри гранул, пр молярной концентрации $c_m \sim 0,1$, которая здесь имеет место, продолжител ность жизни метастабильной формы этих молекул был бы порядка $6 \cdot 10^{-9}$сек т. е. такие молекулы в опытах с мигающим освещением никак не могл бы удерживать своего состояния возбуждения за пределами времени вспы ки, длящейся 10^{-5} сек. А между тем исследования Витта [41] показыв ют, что спектр поглощения хлорофилла в одноклеточных водоросля предварительно освещенных яркой вспышкой, имеет характерные дл метастабильных состояний полосы поглощения, причем можно сделат заключение, что продолжительность жизни этих состояний лежит в пр делах от 0,01 до 1 сек., т. е. как раз соответствует длительности темново периода фотосинтеза. Характер упаковки молекул хлорофилла в клетка подтверждается также опытами Латимера и Рабиновича [42], которы нашли, что — в противоположность обесцвеченным клеткам — зелены одноклеточные водоросли обнаруживают резко селективное рассеяни света. Далее, исследование дихроизма и двойного лучепреломления хлоропластах, выполненное Гоэдером [43], показывает, что число молеку хлорофилла, у которых хлорофиллиновые плоские части располагаютс параллельно плоскости пластин гранул, превышает примерно на 15% число молекул, у которых плоские части располагаются перпендикулярн этим плоскостям. При этом установлено, что молекулы хлорофилла во буждаются светом, в котором электрический вектор колеблется параллел но хлорофиллиновым плоским частям. Наконец, в работе Арнольда и Мик [39] было найдено, что находящиеся в гранулах молекулы хлорофилла будучи возбуждены поляризованным светом, излучают свет флуоресце ции сильно деполяризованным, что, согласно расчетам авторов, должн объясняться миграцией энергии между различно ориентированными моле кулами.

Сопоставляя приведенные данные, можно представить, что миграци энергии внутри гранул осуществляется между молекулами хлорофилла плоские хлорофилловые кольца которых расположены параллельно плас тинам. Эти молекулы возбуждаются обыкновенным лучом. С другой сто роны, необыкновенный луч, распространяющийся между липоидным пластинами гранул, может заряжать их до высшего потенциала, что, свою очередь, может обеспечивать значительную вероятность возбуждени молекул, у которых хлорофиллиновые кольца ориентированы перпен дикулярно плоскости пластин. Так как молекулы хлорофилла имеют длин

ые фитоловые «хвосты», погруженные в липоидные слои, возможно, что результате колебания плоского хлорофиллинового кольца одна и та же олекула может участвовать как в процессах возбуждения и миграции нергии, происходящих параллельно плоскости пластин, так и в процесах возбуждения, происходящих перпендикулярно плоскости этих пластин.

Как говорилось, центрами фотосинтеза могут быть области, богатые еорганическим фосфором. К этим областям должна мигрировать энергия, эти области могут являться точками, в которых преимущественно осуществляется возбуждение молекул перпендикулярно плоскости пластин. I так как, согласно предположениям А. А. Красновского [44], Арнона 6] и других, реакция фотосинтеза связана с окислительно-восстановительными процессами, усиленное возбуждение молекул в центрах фотосинтеза будет аналогично «кистевому» разряду фототока между пластинами лоского конденсатора. С этой точки зрения интересно обратить внимание на то, что максимум спектра флуоресценции хлорофилла заметно смещен в сторону длинных волн по сравнению с максимумом спектра поглощения хлорофилла в клетках. Это смещение достигает 60—140 mμ ([2], II, стр. 216—223). Объяснение такому смещению Рабинович ищет на снове принципа Франка—Кондона. Но в последнее время Липпертом 45, 46] было показано, что смещение на величину порядка 100 mμ спектра луоресценции по сравнению со спектром поглощения может иметь приной значительно бóльшую полярность молекул в возбужденном состоянии по сравнению с полярностью тех же молекул в исходном состоянии, лагодаря чему возбужденные молекулы взаимодействуют с молекулами кружающего растворителя, и энергетический уровень возбужденного остояния несколько снижается. Таким образом в центрах фотосинтеза, которых благодаря структурному усилению одновременно должно появяться до 9—18 возбужденных или метастабильных молекул хлорофилла, обладающих значительной полярностью, может возникать возмущение астворителя, в свою очередь создающее гидродинамические течения и ругие механо-химические эффекты, свойственные системам, содержащим олиэлектролиты [47]. Благодаря этому, по-видимому, наряду с направенной миграцией энергии осуществляется и перемещение исходных омпонентов и промежуточных и конечных продуктов фотосинтеза, которое беспечивает правильное циклическое осуществление процесса фотосинеза с высоким коэффициентом использования поглощаемой энергии.

Изложенные представления могут быть пояснены формулой (14). 'ассматривая это выражение, мы видим, что оно содержит отношение $_E/R_A$, где $R_A = R_E + R_M$ и R_M — сопротивление рассеяния энергий ансамбле. Предполагая, что гранулы в хлоропластах образуют мозаичую структуру, найдем, что каждая из таких гранул должна характеизоваться своим отношением $R_E^{(k)}/(R_E^{(k)} + R_M^{(k)})$, где k — индекс грануы. Так как взаимодействие молекул хлорофилла в гранулах отлично т их взаимодействия в растворах, можно принять, что особенность того взаимодействия выражается величиной $R_M^{(k)}$, причем, согласно сделанным выше предположениям:

$$R_M^{(k)} = \frac{G^{(k)}}{[P_i^{(k)}]}. \tag{15}$$

е $[P_i^{(k)}]$ — концентрация неорганического фосфора в данной грануле k*,

* Предположение о решающем значении неорганического фосфора для задержки льнейшей миграции энергии является, конечно, чисто условным, рассматриваемым есь в качестве иллюстративного примера. Вообще же под символом $[P_i^{(k)}]$ может ниматься концентрация любых химических агентов, наличие которых в грануле k, одной стороны, обеспечивает возможность вовлечения углекислоты в цикл фотосинтических реакций, и, с другой стороны, препятствует рассеянию (миграции) энерии, т. е. делает возможным проявление способности гранул концентрировать энергию, еобходимую для фотосинтеза.

а $G^{(k)}$ — коэффициент пропорциональности. Из (14) и (15) получим

$$\sigma_{nm}^{(k)} \approx 250 \frac{R_E [P_i^{(k)}]}{R_E [P_i^{(k)}] + G^{(k)}} \cos^2 \psi. \tag{16}$$

Очевидно, что для гранул, для которых $P_i^{(k)} \to 0$, коэффициент $\sigma_{nm}^{(k)} \to 0$, для гранул же, в которых концентрация неорганического фосфора достаточно велика, $\sigma_{nm}^{(k)} \to 250 \cos^2 \psi$, т. е. в данном случае коэффициент усиления $\sigma_{nm}^{(k)}$ при благоприятной ориентации гранулы, относительно падающего света, стремится к своему предельному значению $\sigma_{nm}^{(k)} \to 250$.

Коэффициент структурного усиления для совокупности гранул будет равен

$$\sigma_{nm} = \sum_k x^{(k)} \sigma_{nm}^{(k)}, \tag{17}$$

где $x^{(k)}$ — доля молекул хлорофилла в грануле k, для которой значение коэффициента усиления равно $\sigma_{nm}^{(k)}$. Если условно принять, что суммарное поглощение света молекулами хлорофилла в зеленых клетках в среднем близко к их поглощению в разведенном растворе органических растворителей, т. е. положить $\sigma_{nm} \approx 1$ и разбить совокупность находящихся в зеленых клетках молекул на две основные группы, из которых одна будет характеризоваться значениями $x^{(k)} = x^{(1)}$ и $\sigma_{nm}^{(k)} = \sigma_{nm}^{(1)} \to \sigma_{nm}^{(\text{макс})}$, а другая — значениями $x^{(k)} = x^{(2)}$ и $\sigma_{nm}^{(k)} = \sigma_{nm}^{(2)} \to 0$, то из (17) получим: $x^{(1)} = 1 \,\sigma_{nm}^{(\text{макс})}$. Принимая согласно (15) значение $\sigma_{nm}^{(\text{макс})} = 250 \cos^2 \psi \to 250$, найдем, что $x^{(1)} = 0{,}004$. Это будет равносильно утверждению, что из 250 молекул хлорофилла только одна принимает участие в поглощении квантов света с их прямым использованием на фотосинтез, но что вероятность такого поглощения приблизительно в 250 раз превышает среднюю поглощающую способность хлорофилла в клетках. К аналогичному результату придем, если разделим число молекул в одной фотосинтетической единице, равное 2500 [27] или 1900 [28], на квантовый выход фотосинтеза, равный от 4 до 10 единицам, т. е. определим число молекул хлорофилла, участвующих в фиксации одного кванта в процессе фотосинтеза. Это число будет лежать в пределах от 190 до 500, т. е. будет близко к указанной величине 250.

В заключение обратим внимание на то, что Варбургом с сотрудниками [23] было обнаружено особое каталитическое действие зелено-голубого света на фотосинтез, в силу которого в условиях, когда к красному свету добавлялась ничтожная доля сине-зеленого света, квантовые выходы сильно повышались. С другой стороны, обращает на себя внимание тот факт, что ориентация хлоропластов не может осуществляться в одном красном свете ([2], т. II, стр. 91). Поэтому представляется вероятным, что наличие сине-зеленого света способствует оптимальной ориентации гранул или водорослей, при которой в формулах (14), (16) значение $\cos^2\psi \to 1$. Если бы такая ориентация не имела особого значения для механизма фотосинтеза, изменение положения гранул или клеток относительно падающего света могло бы иметь значение только для интенсивности фотосинтеза, но не могло бы влиять на квантовый выход этого процесса.

Выводы

1. Гранулы хлоропластов могут рассматриваться как элементарные структурные ансамбли с согласованными частотами. Конденсатор такого ансамбля образован плоскими дисками гранул, состоящими из липоидных молекул, индуктивность же ансамбля образуется магнитным полем тока

мещения, заряжающего указанный конденсатор. Между пластинами конденсатора находятся молекулы хлорофилла. Предполагается, что собственная частота ансамбля близка собственной частоте максимума поглощения света молекулами хлорофилла. Это допущение позволяет вычислить величину диаметра пластин гранул, которая оказывается лежащей в пределах от 0,3 до 0,5 μ, т. е. близка действительно наблюдаемым значениям.

2. Благодаря особенностям строения гранул в центрах фотосинтеза обеспечивается высокий коэффициент использования поглощенной энергии, и вокруг таких центров могут создаваться условия, облегчающие перемещение исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов фотосинтеза между пластинами гранул, что может иметь важное значение для циклического хода процесса фотосинтеза.

3. До сих пор многие исследователи удовлетворялись качественным выводом из экспериментальных исследований, согласно которому суммарное поглощение света молекулами хлорофилла в клетках и в разведенных растворах «приблизительно одинаково». Но не было обращено должного внимания на то, что состояние молекул хлорофилла в клетках и в разведенных растворах, заведомо, различно, и что поэтому указанная «приближенная одинаковость» в поглощении, скорее, должна вызывать удивление. Поэтому необходимо обратить особое внимание именно на те случаи, в которых удается установить количественное различие в поглощательной способности хлорофилла в клетках и в растворах. Хотелось бы думать, что представления, изложенные в настоящей статье, могут стимулировать исследования в этом направлении.

Технологический институт
легкой промышленности
Москва

Поступила
6.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрей-Висслинг, Субмикроскопическое строение протоплазмы и ее производных. ИИЛ, Москва, 1950, стр. 212—227; 345—347.
2. Е. Рабинович, Фотосинтез, I и II, ИИЛ, Москва, 1951, 1953.
3. А. А. Ничипорович, Световое и углеродное питание растений. Изд-во АН СССР, 1955.
4. Д. Н. Сабинин, Минеральное питание растений, Изд-во АН СССР, 1956.
5. E. Rabinowitch, Scient. Amer., 189, 80, 1953.
6. D. J. Arnon. Science, 122, 9, 1955.
7. E. Backer, Nature, 175, 294, 1955.
8. J. Franck, Daedalus, 86, 17, 1955.
9. H. V. Hosteller, Chimia, 10, 132, 1956.
10. H. Gisebach, Chemiker-ztg, 80, 33, 1956.
11. D. J. Arnon. F. R. Whatley and M. B. Allen, Nature, 180, 182, 1957.
12. С. С. Васильев, Ж. физ. хиимии 29, 2018, 1955.
13. С. С. Васильев, Ж. физ. химии, 30, 2456, 1956.
14. A. Frey-Wyssling and E. Steinmann, Biochim. et biophys. acta, No 2, 254, 1948.
15. P. Metzner, Elora. 142, 81, 1954.
16. J. B. Thomas, L. C. Pogt and N. Vertret. Biochim. et biophys. acta, 13, 20, 1954.
17. H. Levon, Expt. Cell Res. 4, 371. 1953, 5, 520, 6, 497, 7, 265, 288, 1954; Svensk kem. tidskr, 68, 70, 1956.
18. Hertz, Exptl. Cell Res. 7, No 2, 1954.
19. R. Rudenberg, Elektrische Schaltvorgänge, Berlin, 1933, 561—564.
20. А. А. Эйханвельд. Теорет. физика, т. VI, Гостехиздат, 1931, стр. 121.
21. W. Noddak und H. J. Eichoff, Z. phys. Chem., A, 185, 241, 1939.
22. A. Seybold und Weissweiller, Bot. Arch., 44, 102, 456, 1943.
23. O. Warburg, G. Krippahl und W. Schröder. Z. Naturforsch., 9, 667, 1954.
24. E. K. Gabrielsen, Physiol. plantarum. I, 5, 1948.
25. James Franck, Arch. Biochem. and Biophys., 45, 191, 1953.
26. А. Л. Курсанов и Б. Б. Вартапетьян, Физиология растений, 3, 214, 1956.
27. R. Emerson and W. Arnold, J. Gen. Physiol. 15, 391, 16, 191, 1932.

28. B. Kok and J. A. Businger, Nature, 177, 135, 1956.
29. D. J. Arnon and E. R. Whatley, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6324, 1954
30. D. J. Arnon, F. R. Whatley and M. B. Allen, Nature, 180, 182, 1957.
31. N. E. Tolbert and L. P. Zill, J. Gen. Physiol. 37, 575, 1954.
32. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17, 1276, 1931; Phys. Z. Sowjetunion, 9 158, 1936.
33. K. Wohl, New Phytologist, 39, 33, 1940.
34. С. И. Вавилов, Докл. АН СССР, 34, 220, 1942, 42, 331, 457, 1944; Ж. экспе рим. и теор. физ., 7, 141, 1943.
35. T. Forster, Naturwissenschaften, 33, 166, 1946; Z. Naturforsch., b, 26, 174, 1947
36. А. Н. Теренин, Успехи физ. наук, 43, 347, 1951.
37. А. Н. Теренин и В. Л. Ермолаева, Докл. АН СССР, 85, 547, 1952
38. H. J. Dutton, W. M. Maning, B. M. Dugger, J. Phys. Chem. 47, 308, 1943.
39. W. Arnold and E. Meek, Arch. Biochem and Biophys., 60, 82, 1956.
40. R. Livingston, J. Amer. Chem. Soc., 77, 8, 217, 1955.
41. H. T. Witt, Naturwissenschaften, 3, 72, 1955; Z. phys. Chem. (Neue Folge), 4, 120, 1955.
42. P. Latimer and E. Rabinowitch, J. Chem. Phys. 24, 480, 1956.
43. J. C. Goedheer, Biochim. et biophys. acta, 16, 471, 1955.
44. А. А. Красновский, Ж. физ. химии, 30, 96, 1956.
45. E. Lippert und F. Moll, Z. Elektrochem., 58, 718, 1954.
46. E. Lippert, Z. Naturforsch., 10, 541, 1955; Z. phys. Chem. (Neue Folge), 6, 125, 1956.
47. Katchalsky, Polymer Sci., 7, 393, 1954.

KINETICS OF MOLECULAR EXCITATION BY ELECTROMAGNETIC AND MECHANICAL WAVES

III. ON THE PART PLAYED BY STRUCTURAL ENSEMBLES IN THE PRIMARY ACTIVATING ACT OF PHOTOSYNTHESIS

S. S. Vasil'ev (Moscow)

Summary

Despite the fact that the over-all light absorption by green leaves and their structural elements (chloroplasts) is often found to approach the absorption of light by solutions containing an equal amount of chlorophyll, the process of light absorption in the above «structural ensembles» differs from absorption of chlorophyll in solution. It has been shown that chloroplast granules may be considered as elementary oscillatory circuits. Owing to this the granules may concentrate within themselves the free energy of an electromagnetic field, necessary for carrying out the primary stages of photosynthesis which require no less than 3—4—10 «red» quantas. The geometric sizes of the granules and the relative composition of the «photosynthetic units» calculated on the basis of these assumptions have been found to be in satisfactory agreement with experimental data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 9

)ПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ АТОМОВ ГАЛОГЕНОВ, СЕРЫ И РАДИКАЛА CN МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ

И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов

Энергия сродства элемента к электрону равна разности внутренних энергий отри-льного иона и нейтрального атома в их основных состояниях. Несмотря на всю ность знания этой величины для изучения физических и химических свойств эле-тов и их соединений, значение ее определено лишь для немногих элементов [1]. Это ясняется тем, что до сих пор нет достаточно надежных методов определения вели-ы сродства к электрону. Точный теоретический расчет s выполнен лишь для атома орода. Для всех же остальных элементов часто пользуются различными методами раполяции, которые, конечно, не могут претендовать на сколько-нибудь надежную нку величины s. Косвенные экспериментальные методы, позволяющие определять ргию сродства к электрону при помощи кругового термодинамического цикла, тоже могут дать достаточно точных значений s, так как требуют знания большого числа ргетических величин, обычно известных с недостаточной точностью. Наиболее спективными методами определения величины сродства к электрону следует, по-имому, считать прямые экспериментальные методы: метод электронного удара, од фотоотщепления электрона от отрицательного иона и метод поверхностной изации.

В методе электронного удара [2, 3] значение энергии электронного сродства) может быть определено из энергетического баланса реакций типа:

$$MX + e \rightarrow M^{+} + X^{-} + e, \qquad (I)$$

$$MX + e \rightarrow M + X^{-}. \qquad (II)$$

енциал появления иона X^-, т. е. минимальная энергия электронов, необходимая образования иона X^-, для этих двух реакций равна

$$A(X^{-}) = D(MX) + I(M) - s(X) + E(M^{+}) + E(X^{-}); \qquad (I')$$

$$A(X^{-}) = D(MX) - s(X) + E(M) + E(X^{-}). \qquad (II')$$

опыте должны быть измерены потенциал появления $A(X^-)$ и кинетическая энергия дуктов реакции E. Определение этих величин связано с большими эксперимен-ьными трудностями из-за разброса электронов по скоростям, контактной разности енциалов и т. п. В случае положительных ионов потенциал появления определяется помощи градуировочных газов с хорошо известными значениями энергий иониза-. Для отрицательных ионов выбрать такой эталонный газ трудно, так как ни один них не изучен достаточно подробно. Кроме того, чрезвычайно трудна и интерпре-ия полученных результатов. Для вычисления $s(X)$ на основании выражений (I′) II′) кроме $A(X^-)$ и энергий E нужно знать также энергию диссоциации $D(MX)$ онизационный потенциал $I(M)$, поэтому может быть правильнее было бы отнести од электронного удара не к прямым, а к косвенным методам определения сродства лектрону. Однако этот метод в настоящее время является единственным экспери-тальным методом для оценки электронного сродства радикалов.

Метод фоторазрушения отрицательного иона [4] является наиболее прямым ме-ом измерения абсолютного значения сродства к электрону. Величина $s(X)$ опре-яется как порог реакции:

$$X^{-} + h\nu \rightarrow X + e.$$

оятность этого процесса мала, следовательно и точность определения $s(X)$ невели-особенно, если принять во внимание, что измеряется очень малый эффект при на-ии большого фона, вызываемого различными побочными процессами.

Метод поверхностной ионизации — один из первых прямых методов определения ргии электронного сродства. Явление поверхностной ионизации заключается ом, что при испарении атомов или молекул с накаленной металлической поверхности ть их испаряется в виде положительных или отрицательных ионов. Величина тока ложительных ионов определяется при помощи уравнения Саха — Лэнгмюра, ста-

тистический и термодинамический вывод которого приведен в монографии [5], и ра

$$I^{+} = \frac{n\varepsilon}{1 + A_{+}e^{(v_i - \varphi)\varepsilon/kT}},$$

а тока отрицательных ионов — аналогичной формулой:

$$I^{-} = \frac{n\varepsilon}{1 + A_{-}e^{(\varphi - s)\varepsilon/kT}}$$

в которых n — число атомов, поступающих на поверхность в единицу времени; ε заряд электрона; $A = g_a/g_p$ — отношение статистических весов атома и соответству щего иона; φ — работа выхода поверхности; v_i — ионизационный потенциал; s — эн гия сродства к электрону; T — температура поверхности и k — постоянная Больцма Если φ известно, то для вычисления s по формуле (2) необходимо на опыте измер величины I, n и T. В ранних работах [6, 7] число атомов n определялось по давлен паров исследуемого вещества, что приводило к значительным ошибкам. Надежн способ определения числа n для случая ионизации молекул щелочно-галоидных со был описан в работе [8]. При диссоциации молекул щелочно-галоидной соли на пове ности образуется равное количество атомов галогена и щелочного металла, и, сле вательно, по величине тока положительных ионов можно судить о количестве ато галогена, поступающих на нить. В этом случае для отношения I_{+}/I_{-} можно запис

$$\frac{I_{+}}{I_{-}} = \frac{1 + A_{-}e^{\varepsilon(\varphi - s)/kT}}{1 + A_{+}e^{\varepsilon(v_i - \varphi)/kT}}$$

Если v_i и φ известны, то для вычисления s по формуле (3) достаточно измерить от шение токов I_{+}/I_{-} и температуру T. Метод поверхностной ионизации, сравнител простой в выполнении, принципиально может быть использован для определен сродства к электрону большинства атомов, обладающих положительным значени $s(X)$. Однако и этот метод не свободен от ряда недостатков, наиболее существенны из которых являются следующие. Поверхности, на которых обычно изучается ио зация, представляют собой мозаику из различных граней монокристаллов с разл ным значением работ выхода. Неоднородность работы выхода по поверхности мо вызываться также адсорбцией на ней посторонних атомов, что может иметь мес в условиях непрерывного напыления на поверхность исследуемого газа. При эт как следует из формул (1) и (2), положительные ионы будут образовываться с больш вероятностью на участках поверхности с максимальным значением φ, а отрицате ные ионы — на участках с минимальным значением φ, т. е. величина эффективн работы выхода для них неодинакова. Поэтому, для вычисления энергии сродс к электрону по формулам (2) и (3) необходимо знать эффективную работу выхода д каждого случая взаимодействия частицы с поверхностью. Под эффективной работ выхода здесь понимается работа выхода такой однородной поверхности, ионный т с которой при заданной температуре равен току с данной неоднородной поверхнос равной площади. Определить же на опыте значение эффективной работы выхода удается, поэтому в каждом отдельном случае приходится делать различные пред ложения о ее величине, что, конечно, снижает точность определения s. В связи многими экспериментальными трудностями, присущими каждому методу определен энергии электронного сродства, значения $s(X)$, приведенные в табл. 1, даже для так наиболее электроотрицательных элементов, как галогены, имеют большой разбр

Значения s (X) в электрон-вольтах, определенные прямыми экспериментальными методами

Атом	Электронный удар	Фоторазрушение	Поверхностная ионизация
O	2,2 [3]; 1,45 [9]	1,48±0,1 [4]	2,3 [12]; 3,1 [11]
S	>2,2 [2]	2,07±0,07 [10]	—
F	—	—	3,6 [12]; 4,1 [8; 15]
Cl	—	—	3,7 [8; 15]; 4,0 [13]
Br	3,8 [14]; 3,5 [2]	—	3,3 [15]; 3,6 [8]
J	3,2 [16]	—	3,1 [6; 15]; 3,3 [7; 8]

При этом, в частности, до последнего времени оставался невыясненным вопрос о вел чине сродства к электрону атома фтора, для которой приводились два сильно отл чающихся значения: большее и меньшее, чем s атома хлора.

Метод сравнения токов отрицательных ионов ух элементов. Описанный ниже метод использует явление ерхностной ионизации, но учитывает указанные выше недостатки. т метод позволяет надежно определять величину разности энергий ктронного сродства двух элементов путем измерения отношения токов отрицательных ионов, одновременно образующихся на одной и той же ерхности.

Величина тока отрицательных ионов, образующихся при ионизации на похности, определяется формулой (2). В случае $\varphi > s$ на всей поверхности (а условие выполняется даже для наиболее электроотрицательных атомов — мов галогенов, при ионизации их на поверхности металлического вольма) единицей в знаменателе формулы (2) можно пренебречь по сравне- со вторым экспоненциальным членом. Пусть на одну и ту же поверхть в единицу времени поступают n_1 атомов одного элемента и n_2 атомов гого элемента, тогда отношение токов отрицательных ионов этих элетов запишется следующим образом:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1 A_2}{n_2 A_1} e^{\varepsilon (s_1 - s_2)/kT}. \tag{4}$$

как отрицательные ионы обоих элементов образуются на одних и тех участках поверхности с одним и тем же значением локальных работ хода, то в формулу (4) работа выхода φ не входит. Таким образом измемое одновременно отношение токов I_1/I_2 определяется только температурой нити и разностью энергий электронного сродства, но не зависит от тояния поверхности. Разность энергий электронного сродства сравваемых элементов может быть вычислена по формуле

$$s_1 - s_2 = \frac{kT}{\varepsilon \lg e}\left(\lg \frac{I_1}{I_2} + \lg \frac{n_2 A_1}{n_1 A_2}\right), \tag{5}$$

ко получающейся из выражения (4). Расчетная формула (5) содержит ько величины, непосредственно измеряемые на опыте: T, n_2/n_1 и I_1/I_2 е содержит каких-либо членов, требующих для своего определения олнительных предположений. В этом состоит преимущество описываео метода по сравнению с другими работами по поверхностной ионизаи, в которых приходилось делать различные предположения о величине φ. оме того, при сравнении токов только отрицательных ионов исклются ошибки, которые могли возникнуть при сравнении токов полотельных и отрицательных ионов за счет разных условий образования х ионов на поверхности. Большим преимуществом предложенного мета является его малая чувствительность к ошибкам в измерении I_1/I_2, как в расчетную формулу (5) входит логарифм этого отношения.

Экспериментальная часть

Определение энергии электронного сродства атомов логенов. Прежде всего предложенный метод был применен для уточнения веин сродства к электрону атомов галогенов [17]. Для этого удобно воспользоваться изацией на металлическом вольфраме щелочно-галоидных солей (например, кавых). В этом случае отношение n_2/n_1 можно определить, измерив на опыте отноие токов положительных ионов калия, образующихся при ионизации на поверхги соответствующих солей. Измерив затем отношение токов отрицательных ионов едуемых галогенов и температуру поверхности, можно рассчитать разность $s_1 - s_2$ данных галогенов по формуле (5); отношения статистических весов A_1 и A_2 для огенов известны.

Для измерения ионных токов была использована масс-спектрометрическая методи- которая необходима для раздельного измерения ионных токов двух сравниваемых огенов и для отделения этих токов от фонового тока других отрицательных ионов, да образующихся на поверхности. Магнитный масс-спектрометр секторного типа матически изображен на рис. 1. Источник ионов состоял из накаливаемой вольфраой нити (d = 150 μ), на которую из двух печек поступали молекулярные пучки

исследуемых солей. Молекулярные пучки могли перекрываться специальными засл-ками, управляемыми вне прибора при помощи магнита, что позволяло исследова ионизацию как обеих солей вместе, так и каждой в отдельности. Ионы, образующи на нити, ускорялись в направлении масс-анализатора и собирались на приемни Ионные токи измерялись электрометром типа ЭМУ-3 с предельной чувствительност 10^{-15} А на деление. В случае необходимости, для усиления малых токов на вых масс-анализатора присоединялся вторично-электронный умножитель, коллект которого подключался к входу электрометра. Умножитель коробчатого типа с отк тым входом изготовлялся из сплава Cu—Be и не подвергался очувствлению. Поэто коэффициент умножения на 12 каскадах составлял всего $\sim$2000, но зато был уст чив во времени и не менялся при воздействии атмосферного воздуха. Минимальн ионный ток, который мог надежно регистрироваться при помощи такого измерите ного устройства, составлял 10^{-17} А. Остаточное давление в приборе не превыш

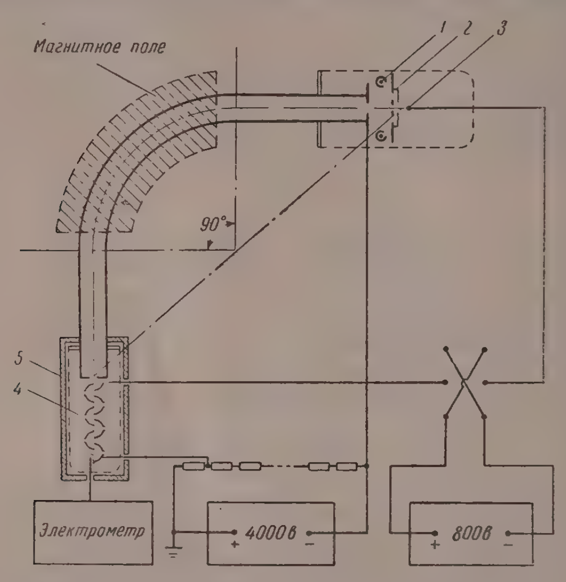


Рис. 1. Схема масс-спектрометра секторного типа для измерения интенсивности ионных типов: *1* — печки, *2* — заслонки, *3* — нить, *4* — вторично-электронный умножитель, *5* — экран

1—$2 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. Температура вольфрамовой нити измерялась оптическим пир метром. Измерения проводились в интервале от 1700 до 2300° К. Была исследова поверхностная ионизация калиевых солей всех галогенов попарно во всех сочетания Измерения проводились следующим образом. Вначале подбором соответствующ температур печек уравнивались токи положительных ионов калия, образующие на нити при поочередном попадании на нее молекулярных пучков из обеих печ [$n_1 = n_2$ в формуле (5)]. Затем электрическое и магнитное поля менялись на обратн по знаку, и поочередно измерялись токи отрицательных ионов галогенов. В кажд случае величина тока отрицательных ионов определялась как разность между двум значениями тока на приемник масс-спектрометра при открытой и закрытой заслон данной печки, в то время как заслонка второй печки все время оставалась открыто Постоянство плотности молекулярных пучков периодически контролировалось.

При вычислении значений $s_1 - s_2$ по формуле (5) статистические ве атомов галогенов определялись с учетом возбужденных состояний ат мов, так как атомы галогенов наряду с основным состоянием $^2P_{3/2}$ имек еще и близкое возбужденное состояние $^2P_{1/2}$ *. В этом случае вмес g_a должна быть взята статистическая сумма Q_a, значение которо вычисляется по следующей формуле:

$$Q_a = g_a + \sum_i g_i e^{-\Delta E_i/kT}, \quad (6)$$

* В работе [17] возбужденные состояния атомов не были учтены.

е g_a — статистический вес основного состояния атома, g_i — статистический вес i-го возбужденного состояния, ΔE_i — энергия возбуждения [illegible]о состояния по отношению к основному. В исследуемом интервале [illegible]мператур $Q_a(\mathrm{Cl}) \approx 5{,}1$, $Q_a(\mathrm{F}) \approx 5{,}5$, статистические же веса атомов Br [illegible] J можно принять равными $g_a = 4$, так как энергия ΔE_i для них [illegible]лика. Возбужденные состояния отрицательных ионов не известны, да [illegible]и и маловероятны. Значения $s_1 - s_2$, средние из многих измерений, [illegible]иведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, разности $s_1 - s_2$ хорошо [illegible]гласуются между собой. Так, например, сумма значений $s_1 - s_2$ в 1 [illegible] 4 строках табл. 2 составляет 0,52 eV, а соответствующее значение

Таблица 2

$(s_1 - s_2)$	eV
$s(\mathrm{Cl}) - s(\mathrm{Br})$	$0{,}25 \pm 0{,}06$
$s(\mathrm{Cl}) - s(\mathrm{J})$	$0{,}53 \pm 0{,}03$
$s(\mathrm{Cl}) - s(\mathrm{F})$	$0{,}20 \pm 0{,}03$
$s(\mathrm{Br}) - s(\mathrm{J})$	$0{,}27 \pm 0{,}02$
$s(\mathrm{F}) - s(\mathrm{Br})$	$0{,}02 \pm 0{,}02$
$s(\mathrm{F}) - s(\mathrm{J})$	$0{,}29 \pm 0{,}04$

Таблица 3

T нити, °K	$s(\mathrm{Cl}) - s(\mathrm{J})$, eV
1750	0,53
1835	0,51
1930	0,52
1975	0,53
2030	0,50
2100	0,53
2150	0,53
2190	0,51
2230	0,55

[illegible]Cl) — s(J) равно 0,53 eV и т. д. Значения $s_1 - s_2$ для каждой пары [illegible]логенов в измеренном интервале температур оказались не зависящими [illegible] температуры нити (см., например, табл. 3), что подтверждает нeза[illegible]симость отношения I_1/I_2 от состояния поверхности. Как видно из [illegible]бл. 2, можно считать доказанным, что энергия сродства к электрону [illegible]ома фтора меньше этой величины для хлора, т. е. не имеется моно[illegible]нного роста s галогенов с уменьшением атомного номера, как это [illegible]едполагалось ранее.

Абсолютные значения энергии электронного сродства галогенов можно [illegible]лучить, если знать достаточно точно значение s хотя бы одного из них. [illegible]сли, например, взять за основу наиболее распространенное значение [illegible]Br) = 3,56 eV [1], то для остальных галогенов получим следующие [illegible]ачения: s(F) = 3,58 eV; s(Cl) = 3,81 eV; s(J) = 3,29 eV. Точность этих [illegible]солютных величин определяется точностью принятого значения s(Br) [illegible] по-видимому, значительно ниже точности определения разности $s_1 - s_2$.

Определение сродства к электрону атома серы. [illegible]ак видно из результатов, полученных для галогенов, метод сравнения [illegible]ков отрицательных ионов является достаточно надежным способом [illegible]ределения разностей энергий электронного сродства двух элементов. [illegible]оэтому была сделана попытка применить его для определения сродства [illegible] электрону атома серы [18]. Ранее, методом электронного удара, было [illegible]айдено, что s серы $\geqslant 2{,}2$ eV [2]. При изучении нами поверхностной иони[illegible]ции молекул роданистого калия на поверхности металлического воль[illegible]рама был замечен слабый ток ионов S^-. Грубая оценка сродства к элек[illegible]рону привела к значению, близкому к 2 eV [19]. Для более точного опре[illegible]еления энергии электронного сродства атома серы был применен описан[illegible]ый выше метод. Для сравнения были выбраны натриевые соли NaBr [illegible] Na_2S. Так как ток ионов S^- при всех температурах нити от 1800 до 2300°K [illegible] превышал 10^{-15}A, то для его усиления был применен вторично-элек[illegible]ронный умножитель, помещенный на выходе масс-анализатора. Мето[illegible]ика измерений была той же, что и в опытах со щелочно-галоидными [illegible]олями. Вычисления проводились по формуле (5), с учетом того, что атом [illegible]еры имеет, кроме основного состояния $^3P_2$, два близких возбужденных

уровня $^3P_1$ и $^3P_0$. В исследованном интервале температур $Q_a(S) \approx 8$. Возбужденных состояний иона серы не известно, поэтому $g_p = 4$. При всех измерениях предполагалось, что Na_2S диссоциирует на поверхности только на атомы, без образования каких-либо промежуточных соединений, т. е. что по количеству положительных ионов натрия можно судить о количестве атомов серы, поступающих на нить. Вычисленные по формуле (5) значения $s_1 - s_2$ в исследованном интервале температур оказались не зависящими от температуры нити (табл. 4), что подтверждает сделанное

Таблица 4

T нити, °K	$s_1 - s_2$, eV	T нити, °K	$s_1 - s_2$, eV
1820	1,22	2180	1,23
1940	1,20	2200	1,26
2040	1,23	2220	1,23
2100	1,22	2270	1,20
2125	1,21		

выше предположение, так как любые процессы диссоциации должны были бы зависеть от температуры. Среднее значение из многих независимых измерений составляет

$$s_1 - s_2 = 1{,}23 \pm 0{,}05 \text{ eV}.$$

Как видно из приведенного результата, случайная ошибка измерений невелика. Однако измерения отношений I_1/I_2 при помощи вторично-электронного умножителя могли содержать систематическую ошибку из-за возможного различия коэффициентов вторичной ионно-электронной эмиссии для ионов Br^- и S^- на первом диноде умножителя. Специально поставленный опыт показал, что эти коэффициенты отличаются не более, чем на 20%, что может привести к ошибке в значении $s_1 - s_2$, меньшей, чем 0,03 eV. Следовательно, общая погрешность измерения составит величину, меньшую 0,1 eV. Если принять, как и ранее, $s(Br) = 3{,}56$ eV, то на основании наших данных сродство к электрону атома серы будет равно 2,33 eV.

Полученное значение сродства к электрону атома серы согласуется с оценкой, найденной в опытах по ионизации молекул электронным ударом ($s \geqslant 2{,}2$ eV) [2], но отличается от величины s серы $= 2{,}07 \pm 0{,}07$ eV, полученной недавно методом фотоотщепления электрона от отрицательного иона [10]. Расхождение этой величины с полученной нами возможно указывает на то, что $s(Br) < 3{,}56$ eV, если, конечно, оба метода не содержат каких-либо неучтенных ошибок. Следует отметить, что s серы больше, чем s кислорода, для которого, по-видимому, более правильным является значение, равное 1,48 eV, т. е. и в этом случае, как и для галогенов, нарушается монотонный рост s с уменьшением атомного номера. Та же закономерность наблюдается и в V группе периодической системы, так как устойчивых отрицательных ионов азота не наблюдается, а ионы P^- были обнаружены [20], так что можно предположить, что такая закономерность является общей для всех групп системы Д. И. Менделеева.

Определение сродства к электрону радикала CN. Была сделана попытка применить метод сравнения токов отрицательных ионов и для определения сродства к электрону радикала CN, так как предварительные оценки показывали, что циан обладает большим значением электронного сродства [19]. Опыты по сравнению токов отрицательных ионов Br^- и CN^-, образующихся при одновременной ионизации на поверхности солей KBr и KCN в одном случае, и KBr и KCNS в другом случае, не дали положительных результатов, так как значения разности $s_1 - s_2$ оказались зависящими от температуры поверхности. В случае рода-

истого калия это можно было объяснить возможным существованием стойчивого радикала CNS. Действительно, при увеличении чувствительости схемы при помощи вторичноэлектронного умножителя, при поверхостной ионизации молекул KCNS был обнаружен ион CNS^-, величина лектронного сродства которого, как следует из рис. 2, меньше, чем у атома еры. В случае цианистого калия, с некоторой долей вероятности, можно ыло бы предположить, что при диссоциации KCN наряду с цианом образуется и дициан, но это предположение требует специальной проверки.

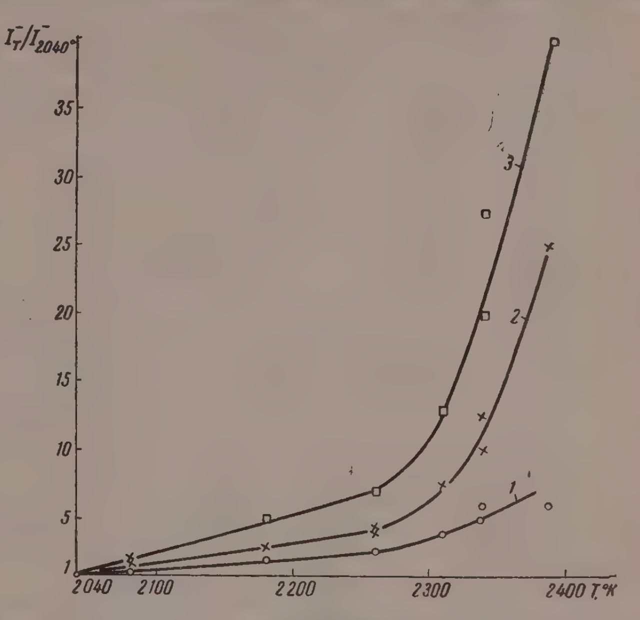


Рис. 2. Зависимость от температуры отношения интенсивностей токов ионов: *1*—CN^-; *2*—S^-; *3*—CNS^-

Значение $s(CN)$ можно попытаться оценить, сравнив токи ионов CN^- и S^-, образующихся при поверхностной ионизации молекул KCNS. Количества частиц CN и атомов S при этом должны быть равны, если не происходит каких-либо побочных процессов, связанных, например, с гидролизом соли за счет остаточной влаги в приборе. Измеренные отношения токов CN^- и S^- обнаружили значительно больший разброс значений, чем в случае галогенов и серы, что, вероятно, можно объяснить тем, что не предпринималось никаких специальных мер для тщательного удаления влаги из прибора. Поэтому полученный результат следует считать лишь оценочным. Кроме того, неизвестно отношение статистических весов радикала и иона CN, поэтому при всех расчетах было принято $A(CN) = 1$. Величина $s_1 - s_2$, средняя из многих измерений, оказалась равной:

$$s_1 - s_2 = 1{,}3\,(6) \pm 0{,}1\ (4)\ \text{eV}.$$

Если принять для s_2 полученное нами значение сродства к электрону атома серы 2,33 eV, то $s(CN) = 3{,}7 + 0{,}2$ eV. Для получения более точного значения $s(CN)$ необходимо проделать ряд дополнительных опытов для выяснения того, не происходит ли образования каких-либо побочных соединений, не разрушается ли сам радикал CN при высоких температурах нити и т. п. Таким образом метод сравнения токов отрицательных ионов, позволяющий с большой точностью определять разности $s_1 - s_2$ для атомов, может быть

применен пока лишь для приближенного определения сродства к электрону устойчивых радикалов.

Возможность распространения метода на другие элементы. Было бы весьма желательно распространить предложенный метод определения разностей энергий электронного сродства на элементы с малым значением s. Для этого необходимо увеличивать чувствительность детектирования ионов и использовать поверхности с меньшей, чем у вольфрама, работой выхода. Можно оценить величину s элементов, ионные токи которых еще могут быть измерены при чувствительности измерительной схемы до 10^{-18} А. В опытах с Na_2S ток ионов S^- с вольфрамовой нити при $T \approx 2000°$ К составлял $\sim 10^{-16}$ А. Пользуясь формулой (5) можно подсчитать, что при этих же условиях ионный ток в $\sim 10^{-18}$ А будет соответствовать ионному току элементов с $s \sim 1{,}5$ eV. При замене вольфрамовой поверхности ($\varphi = 4{,}52$ eV) на танталовую ($\varphi = 4{,}1$ eV) при той же чувствительности детектора можно измерить ионный ток элементов с $s \sim 1{,}1$ eV [по формуле (2)]. К таким элементам, на основании оценок сродства к электрону, встречающихся в литературе [1, 21, 22] можно отнести C, O, P, Si, Cu, Hg, Ag, Au, Tl, Sb, Te и, вероятно, As и Se. Образуют ли эти элементы отрицательные ионы при поверхностной ионизации, до сих пор не было известно.

Нами проведены в этом направлении пока только предварительные качественные опыты с Se, Te, Sb и As. Для Sb и Te имеются самые приблизительные оценки сродства к электрону, из которых следует, что $s(\mathrm{Sb}) \approx \approx 2$ eV, а $s(\mathrm{Te}) \approx 2{,}3$ eV [21], о величине же $s(\mathrm{As})$ и $s(\mathrm{Se})$ ничего не известно. Качественные опыты по обнаружению отрицательных ионов, образующихся при поверхностной ионизации, были проведены на стеклянной масс-спектрометрической установке, позволявшей регистрировать ионные токи до 10^{-15} А. Источник ионов состоял из печки для получения молекулярных пучков, накаливаемой нити, на поверхности которой происходила ионизация, и ускоряющего электрода. В качестве исследуемых веществ были взяты металлические Se, Te, As и Sb.

Была обнаружена поверхностная ионизация с образованием отрицательных ионов Se^- и Te^- на накаленной вольфрамовой нити. Токи ионов Se^- и Te^- при максимально возможных на опыте плотностях молекулярных пучков и температуре нити составляли по абсолютной величине 10^{-16}—10^{-14} А. Это указывает на то, что энергия электронного сродства Te и Se действительно близка к предполагаемому значению ~ 2 eV.

Для обнаружения поверхностной ионизации Sb и As мы попробовали применить поверхность с меньшей, чем у вольфрама работой выхода. В качестве ионизующей поверхности был использован оксидно-ториевый катод на молибденовом керне, работа выхода которого составляет $\sim 2{,}7$ eV. Прежде всего был исследован спектр отрицательных ионов, эмиттируемых самим катодом, так как он не был известен. При этом были обнаружены в большом количестве обычно встречающиеся в спектрах других оксидных катодов ионы C^-, O^-, CN^-($C_2H_2^-$), Cl^-, CNO^-, токи которых составляли по абсолютной величине 10^{-14}— 10^{-12} А. В спектре отрицательных ионов при ионизации металлической сурьмы были найдены, кроме ионов Sb^-, также и ионы SbO^-, SbO_2^-, Sb_2^- и $Sb_2O_2^-$, токи которых достигали 10^{-14}— 10^{-13} А. При поверхностной ионизации металлического мышьяка были обнаружены ионы As^-, AsO^-, As_2^- и As_2O^-, токи которых достигали 10^{-14}— 10^{-12} А. Появление кислородных соединений Sb и As может быть объяснено взаимодействием этих элементов с кислородом покрытия. Появление же молекулярных ионов возможно за счет диссоциации и ионизации сложных молекулярных соединений, имеющихся в составе паров сурьмы и мышьяка [20, 21]. Как следует из проведенных опытов, величина сродства к электрону Sb и As, вероятно, несколько меньше 2 eV. Ток ионов Sb^- и As^- с оксидно-ториевого катода легко достигал достаточной для измерения величины, но использование сложных поверхностей усложняет задачу

авнения токов отрицательных ионов для определения разностей $s_1 - s_2$ за многообразия образующихся молекулярных ионов исследуемых элементов. Поэтому в общем случае при распространении метода на элементы малым значением сродства к электрону предпочтительнее пользоваться стыми металлическими поверхностями, увеличивая чувствительность мерительной схемы. Следует, однако, заметить, что даже сам факт обнаружения отрицательных ионов при поверхностной ионизации позволяет оценить величину сродства к электрону исследуемых элементов почти той же степенью точности, как и в методе электронного удара.

Результаты опытов с оксидно-ториевым катодом могут иметь значение и разработке источников отрицательных ионов, образующихся при верхностной ионизации. Такие источники можно использовать для отопного анализа элементов с положительным значением сродства к электрону, а таких элементов в настоящее время известно уже около тридти.

Выводы

1. Описан масс-спектрометрический метод сравнения токов отрицательных ионов двух элементов, позволяющий определять разности их энергий сродства к электрону $s_1 - s_2$.
2. Измерены разности энергий сродства к электрону всех галогенов. казано, что энергия сродства к электрону атома фтора меньше этой личины для атома хлора.
3. Определена разность энергий сродства к электрону атомов брома и ды, равная $1{,}23 \pm 0{,}05$ eV.
4. Произведена оценка сродства к электрону радикала CN. Обсуждены зможности метода для определения сродства к электрону радикалов.
5. Проведены качественные опыты по изучению поверхностной ионизации Se и Te на вольфраме и Sb и As на оксидно-ториевом катоде. Исследована собственная эмиссия отрицательных ионов оксидно-ториевого катода.
6. Поверхностная ионизация на оксидно-ториевом катоде может быть пользована для создания эффективных источников отрицательных нов электроотрицательных элементов.

Академия наук СССР
Физико-технический институт
Ленинград

Поступила
10.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

H. O. Pritchard, Chem. Rev., 52, 529, 1953.
H. Neuert, Ergebn. Exakt Naturwiss., 29, 1, 1956.
H. D. Hagstrum, Rev. Mod. Phys., 23, 185, 1951.
S. J. Smith, L. M. Branscomb, J. Res. Nat. Bur. Standards, 55, 165, 1955.
Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, ГИЗ, 1952.
P. P. Sutton, J. Mayer, J. Chem. Phys., 3, 20, 1935.
G. Glockler, M. Calvin, J. Chem. Phys., 3, 771, 1935.
В. М. Дукельский, Н. И. Ионов, Ж. эксперим. и теор. физ., 10, 1248, 1940.
H. D. Hagstrum, J. Chem. Phys., 23, 1178, 1955.
L. M. Branscomb, S. J. Smith, J. Chem. Phys., 25, 598, 1956.
D. T. Vier, J. E. Mayer, J. Chem. Phys., 12, 28, 1944.
M. Metlay, G. Kimball, J. Chem. Phys., 16, 774, 1948.
J. J. Mitchel, J. E. Mayer, J. Chem. Phys., 8, 282, 1940.
J. P. Blewett, Phys. Rev., 49, 900, 1936.
Н. И. Ионов, Ж. эксперим. и теор. физ., 18, 174, 1948.
R. Buchdahl, Phys. Rev., 57, 1071, 1940.
И. Н. Бакулина, Н. И. Ионов, Докл. АН СССР, 105, 680, 1955.
И. Н. Бакулина, Н. И. Ионов, Докл. АН СССР, 116, 41, 1957.

19. И. Н. Бакулина, Н. И. Ионов, Докл. АН СССР, 99, 1023, 1954.
20. В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг, Докл. АН СССР, 86, 263, 19
21. В. М. Дукельский, Н. И. Ионов, Докл. АН СССР, 81, 767, 19
22. A. P. Altshuller, J. Chem. Phys., 22, 765, 1954.

DETERMINATION OF THE ELECTRON AFFINITY OF HALOGEN AND SULFUR ATOMS AND OF THE CN RADICAL BY THE SURFACE IONIZATION METHOD

I. N. Bakulina and *N. I. Ionov (Leningrad)*

Summary

The difference in the electron affinities of two elements ($s_1—s_2$) has been determined measuring the ratio of the negative ion currents of these elements ionizing simultaneou at surface. A mass spectroscopic technique of such determinations has been describ The method permits determination of the difference $s_1— s_2$ with an accuracy of some hu redths of an electronvolt. The results are independent of the surface on which ioni tion is taking place, provided the values of s_1 and s_2 are less than the minimal values the local work function. Preliminary experiments have been presented on the surface i ization of Se, Te, Sb and As and the possibility of employing the method for determini the electron affinity of other elements and radicals has been discussed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 9

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР В КОЛОНКЕ ПРИ ПРОТЕКАНИИ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

М. М. Шелечник

Рассматривается температурный режим слоя дисперсного твердого вещества, через которое движется смесь газов, причем один из них реагирует с насадкой в строгом соответствии с уравнением первого порядка. Помимо реакций собственно первого порядка, сюда относятся также реакции с более сложной кинетикой, протекающие при верхнем температурном режиме [1], когда кинетическое сопротивление мало и скорость процесса определяется переносом реагирующего вещества.

В отличие от предыдущей работы [2], в которой исследовался процесс при мгновенном насыщении наполнителя в каждом сечении колонки, здесь имеется в виду другой предельный случай протекания диффузионного процесса, когда реакция продолжается бесконечно с постоянной скоростью.

Идеализация процесса сводится к следующему: плоскости, перпендикулярные оси колонки, предполагаются поверхностями равных концентраций и температур; игнорируются продольная диффузия и теплопроводность, лучеиспускание и потери тепла системой; не учитываются количества тепла и реагирующего газа, накапливающегося между гранулами насадки; тепловые и диффузионная константы предполагаются независимыми от температуры.

Приводим уравнения материального и теплового балансов элементарного слоя колонки, а также уравнения переноса массы и тепла применительно к описываемому случаю:

$$\gamma \frac{\partial H_s}{\partial \tau} + G \frac{\partial H_g}{\partial x} = 0; \tag{1}$$

$$\gamma C_s \frac{\partial t_s}{\partial \tau} + G C_g \frac{\partial t_g}{\partial x} = r\gamma \frac{\partial H_s}{\partial \tau}; \tag{2}$$

$$\frac{\partial H_s}{\partial \tau} = \frac{k_0}{\gamma} H_g; \tag{3}$$

$$-G C_g \frac{\partial t_g}{\partial x} = \alpha_0 (t_g - t_s). \tag{4}$$

Начальные и граничные условия: при $\tau = 0$, $H_s = 0$, $t_s = t_g = 0$ при $x = 0$, $H_g = H_0$, $t_g = 0$, где H_g — количество реагирующего газа, приходящееся на единицу газа носителя (*кг/кг*); H_0 — количество реагирующего газа, приходящееся на единицу газа носителя, до поступления в колонку (*кг/кг*); H_s — количество прореагировавшего газа, отнесенное к *кг* наполнителя колонки (*кг/кг*); x — расстояние от места входа газа в колонку (метры); τ — время с момента начала процесса (часы); G — количество газа носителя, поступающее в единицу времени через единицу площади полного сечения колонки (*кг/м²-час*); γ — насыпной вес наполнителя колонки (*кг/м³*); k_0 — константа скорости диффузии реагирующего газа к поверхности $1 м^3$ наполнителя колонки (*кг/м³-час*); t_s и t_g — температура насадки и газа (°); C_s и C_g — теплоемкости насадки и газа (*ккал/кг·град*); r — тепло, выделяющееся в результате вступления единицы массы газа

в реакцию с насадкой (*ккал/кг*); α_0 — коэффициент теплоотдачи от газ к поверхности 1 $м^3$ насадки (*ккал/м³·час·град*).

В случае независимости величины от температуры из (1) и (3) получим известное распределение концентраций в колонке:

$$H_g = H_0 e^{-k_0 x/G}; \quad (5)$$

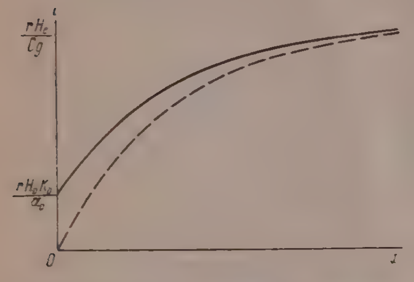
$$H_s = \frac{k_0}{\gamma} H_0 e^{-k_0 x/G} \tau. \quad (6)$$

Из (2) и (4) начальных, граничных условий и выражения (6) получим распределение температур

$$t_g = \Delta \left[e^{-B\varkappa}(e^{C\theta} - 1) + e^{-\varkappa}\int_0^\theta (e^{-s} - Ae^{C\theta - As}) I_0 (2\sqrt{\varkappa s})\, ds\right]; \quad (7)$$

$$t_s = \Delta \left[\frac{e^{-B\varkappa}}{A}(e^{C\theta} - 1) + e^{-\varkappa}\int_0^\theta (e^{-s} - Ae^{C\theta - As}) \sqrt{\frac{s}{\varkappa}}\, I_1 (2\sqrt{\varkappa s})\, ds\right], \quad (8)$$

где θ и $\varkappa$ — безразмерные величины времени и расстояния, $\theta = \alpha_0 \tau/\gamma C_s$, $\varkappa = \alpha_0 x/GC_g$, $\Delta = rH_0/C_g$ — прирост температуры газа при условии, что а) реакция доходит до конца, б) все выделившееся тепло расходуется на нагрев газа; A, B и C — симплексы: $B = C_g k_0/\alpha_0$; $A = 1/(1 - B)$; $C = B/(1 - B)$.



Стационарное распределение температур в колонке

Интегрируя (7) и (8) в пределах от нуля до бесконечности, получим стационарное распределение температур в колонке (рисунок)

$$t_g = \Delta (1 - e^{-B\varkappa}); \quad (9)$$

$$t_s = \Delta [1 - (1 - B) e^{-B\varkappa}]. \quad (10)$$

На выходе из колонки достаточно большой длины ($x \to \infty$)

$$t_g = t_s = \Delta.$$

Соотношения для начала колонки получаются при подстановке $x = 0$ в (7) и (8) $t_g = 0$

$$t_s = \frac{rH_0 k_0}{\alpha_0}(1 - e^{-\alpha_0 \tau/\gamma C_s}). \quad (11)$$

Множитель перед скобками — температура насадки при стационарном режиме.

Формулы (9) и (10) могут быть выведены иным, более простым способом. Из (6) следует, что количество газа, вступающее в реакцию в единицу времени в определенном месте колонки, есть величина постоянная. Поэтому количество тепла, выделяющееся в данном сечении, не зависит от времени и также является неизменной величиной. Через некоторое время после начала процесса в любой точке колонки должны установиться такие температуры газа и насадки, при которых тепло реакции полностью будет отводиться газом при помощи теплоотдачи. Если двумя перпендикулярными оси колонки сечениями выделить элементарный объем и для него составить уравнения теплового баланса и теплоотдачи:

$$rH_0 k_0 e^{-k_0 x/G} = GC_g \frac{dt_g}{dx} = \alpha_0 (t_s - t_g),$$

то решением этой системы будут формулы (9) и (10).

Выражение (11), позволяющее оценить во времени момент приближения ационарного режима, может быть получено из следующего уравнения:

$$rH_0k_0 = C_s\gamma \frac{dt_s}{d\tau} = \alpha_0 t_s,$$

гласно которому теплота реакции расходуется на нагрев насадки и на плоотдачу. Принимая в этом уравнении производную, равной нулю, лучим стационарную температуру насадки у места входа газа в колонку.

В отличие от рассмотренного в предыдущей работе [2] процесса, при тором температурный максимум перемещается вдоль колонки с по- оянной скоростью, в данном случае температура в каждом сечении мо- тонно возрастает, стремясь к конечному пределу.

Выводы

Если через реакционную колонку течет смесь газов, один из компонен- в которой реагирует с неподвижным гранулированным материалом и нетика процесса строго соответствует уравнению первого порядка, через не слишком малый промежуток времени в колонке устанавли- ется стационарное распределение температур, характеризуемое следую- ими выражениями:

$$t_g = \frac{rH_0}{C_g}(1 - e^{-k_0x/G}), \quad t_s = \frac{rH_0}{C_g}\left[1 - \left(1 - \frac{C_gk_0}{\alpha_0}\right)e^{-k_0x/G}\right].$$

Поступила
10.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кине- тике, стр. 282, изд. АН СССР, 1947.
М. М. Шелечник. Журн. физ. химии, 32, 152, 1958.

TEMPERATURE DISTRIBUTION IN A COLUMN IN THE PRESENCE OF A FIRST ORDER REACTION

M. M. Shelechnik (Moscow)

Summary

If in a gaseous mixture passing through a column one of the components cts in a strictly first order reaction with the immobile granular filler, then after a not short time interval a steady state temperature distribution in the column will take ce, characterized by the following equations:

$$t_g = \frac{rH_0}{C_g}\left(1 - e^{-k_0x/G}\right), \; t_s = \frac{rH_0}{C_g}\left[1 - \left(1 - \frac{C_gk_0}{\alpha_0}\right)e^{-k_0x/G}\right].$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 №

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРОВ *

Ю. В. Мнюх

Изучение полиэфиров методом рентгеноструктурного анализа пр изводилось в свое время Фуллером и сотрудниками [1—4]. Для нескол ких рядов полиэфиров были получены текстуррентгенограммы, при помо которых определялся период повторяемости вдоль молекулярной цепи в некоторых случаях была предложена элементарная ячейка и вероятн расположение молекул.

В результате своих исследований Фуллер пришел к некоторым вы дам о характере упаковки молекул полиэфиров, однако ввиду выбор ного характера исследования эти выводы неизбежно были не полными из-за переоценки возможностей метода — не всегда обоснованными.

Мы располагали следующими рядами полиэфиров: ряд этиленглико триметиленгликоля, тетраметиленгликоля, пентаметиленгликоля, ге саметиленгликоля, декаметиленгликоля и эйкозаметиленгликоля. Ря имелись по всем дикарбоновым кислотам, включая декаметилендикар новую, за исключением нонаметилендикарбоновой кислоты.

Указанные вещества были синтезированы в лаборатории высокомо кулярных соединений ИНЭОС АН СССР. Их молекулярный вес был ни ким; объекты не могли давать нитей или ориентированных пленок и и следовались порошковым методом.

Для всех объектов были получены дебаеграммы, для чего приме лись камеры диаметром 114,6 и более *мм*, и монохроматированное отраж нием от пентаэритрита K_α-излучение меди. Кроме того, эти объекты из чались на камере малоуглового рассеяния.

Три типа структур. Вполне понятно, что упаковка молек полиэфиров, содержащих небольшое число атомов кислорода, не долж отличаться от упаковки молекул полиэтилена. И действительно, рент нограммы серии эйкозаметиленгликоля с длинными кислотами почти нео личимы от рентгенограмм полиэтилена.

Другими словами, там где структура в основном определяется упако кой метиленовых групп, полиэфиры должны давать ромбическую под ячейку. Поэтому первая наша задача заключалась в поиске тех структу которые дают такую ячейку.

На этот вопрос отвечает табл. 1, которая приближенно разбита на тр области. В области III индицирование в ромбической подъячейке не удае ся произвести и можно констатировать ее отсутствие. В связи со сказа ным выше можно полагать, что молекулы полиэфиров области III не имек плоской зигзагообразной формы и характер упаковки молекул существе но отличается от полиэтиленового мотива.

Наши попытки индицирования рентгенограмм, снятых с объекто принадлежащих к области III, не увенчались успехом. Следует отметит что предлагаемые Фуллером ячейки для ряда триметиленгликоля, ра считанные исходя из текстуррентгенограмм, совершенно неправдопо добны.

Линии рентгенограмм полиэфиров, принадлежащих к областям I и I легко разбиваются на две группы. Основная часть линий принадлежи

* См. краткое сообщение в Изв. АН СССР (ОХН), № 9, 1128, 1958.

дъячейке, т. е. индицируется при помощи квадратичной формулы:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}, \tag{1}$$

е $c_0 \approx 2{,}5$ Å, $a_0 \approx 7{,}4$ Å и $b_0 \approx 5{,}0$ Å.

Другая часть линий принадлежит истинной ячейке полиэфира, т. е. здается атомами кислорода C=O группы (входящий в цепь атом кисло-

Таблица 1

Гликоли	Дикарбоновые кислоты с числом CH_2-групп										
	CH_2	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10
		Щ	М	Я	Г	Ад	Пи	Пр	Аз	С	Д
Этиленгликоль	2						IV				
Триметиленгликоль	3						III				
Тетраметиленгликоль	4										
Пентаметиленгликоль	5						II				
Гексаметиленгликоль	6										
Декаметиленгликоль	7						I				
Эйкозаметиленгликоль	8										

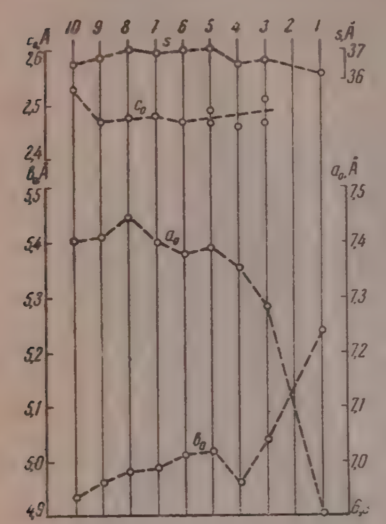
да по своему рассеянию практически тождественен метиленовой группе; сло электронов в обоих случаях одинаково). На рентгенограммах объ-гов этой области все линии подъячейки выявлены совершенно отчетливо мало отличаются по профилю и интенсивности от линий рентгенограмм лиэтилена.

Вполне естественно наличие переходной области II. В этом случае ли-и рентгенограмм можно разбить на две группы, принадлежащие и не инадлежащие подъячейке. Особенности рентгенограмм этих объектов ковы, что они менее совершенны, чем рентгенограммы объектов области интенсивность линий быстрее спадает с увеличением угла θ^0; линии k0) уверенно индицируются в подъячейке, но расхождение между $d_{hk0}^{\text{выч}}$ $d_{hk0}^{\text{изм}}$ увеличивается за счет «расшатывания» подъячейки атомами кис-рода; линии (hkl) размыты, относительное число их на рентгенограмме еньшается, совпадение $d_{hkl}^{\text{выч}}$ и $d_{hkl}^{\text{изм}}$ становится совсем плохим, на многих нтгенограммах линии (hkl) вообще отсутствуют. Так, если для полиэфира каметиленгликоля и себациновой кислоты мы уверенно находим линии индексами (011), (111), (211), (121), (311), (221) и (002), а период c_0, рас-итанный по этим линиям, дает значение $2{,}472 \pm 0{,}002$ Å, то для декаме-ленгликоля и янтарной кислоты мы находим с гораздо меньшей уве-нностью лишь линии (211) и (111), причем период c_0, рассчитанный по м, оказался равным в первом случае 2,47 Å, а во втором случае 2,51 Å. стественная трактовка этого явления заключается в следующем: в облас-эфирных групп периодичность вдоль цепи c_0 нарушается и тем больше, м короче химическая структурная единица; периодичность же поперек пи может сохраняться при этом достаточно строго.

Размеры ромбической подъячейки. Размеры ячей-і для ряда декаметиленгликоля иллюстрируются кривыми рисунка. Ана-зируя экспериментальные данные, приходим к заключению, что:

1) Начиная с себациновой кислоты вплоть до янтарной, имеет место, в общем, некоторый систематический ход параметров a_0 и b_0 подъячейки, причем период a_0 уменьшается, а период b_0 возрастает.

2) При переходе от длинных кислот к коротким период c_0 постепенно теряет определенность своей численной величины и, наконец, возможность его вычисления исчезает ввиду исчезновения из рентгенограмм (hkl)-линий. Систематического изменения этого параметра не наблюдается.



Изменение параметров a_0, b_0, c_0 подъячейки и ее площади xy-сечения s для ряда декаметиленгликоля. Данные по полиэтилену, взятые из работы [5], приведены для сравнения: *1* — щавелевая; *2* — малоновая, *3* — янтарная; *4* — глутаровая; *5* — адипиновая; *6* — пимелиновая; *7* — пробковая; *8* — азелаиновая; *9* — себациновая; *10* — полиэтилен

3) Самые короткие кислоты — малоновая и щавелевая — обнаруживают скачок свойств: в первом случае образцы оказываются аморфными или полуаморфными (в этом случае у них нет ромбической подъячейки полиэтиленового типа), а во втором имеет место резкое изменение параметров подъячейки. Отметим, что указанный скачок наблюдается и у других полиэфиров этих кислот.

Взаимное расположение атомов кислорода. О расположении эфирных групп мы можем судить лишь в том случае, если нам известны размеры истинной ячейки полиэфира.

К сожалению, не только дебаеграмма, но и текстуррентгенограмма не позволяет решить эту задачу однозначно. Определение ячейки в конечном счете происходит подбором и сравнением вычисленных и измеренных межплоскостных расстояний. Однако число линий, принадлежащих только истинной ячейке (но не подъячейке), на рентгенограмме весьма невелико, хотя оно и растет по мере увеличения доли атомов кислорода в цепи.

На первый взгляд может показаться справедливым следующее рассуждение. Если рентгенограммы отчетливо показывают ромбическую подъячейку, то структура определяется упаковкой метиленовых групп, эфирные же группы «подлаживаются» к этой упаковке. Если так, то трансляционно идентичные атомы кислорода должны быть расположены по отношению друг к другу со сдвигами вдоль цепи молекулы, равными целому числу $c_0/2$. Так как каждая цепь имеет в полиэтиленовой подъячейке двух структурно не эквивалентных соседей, то, казалось бы, двумя векторами сдвига mc_0 и nc_0 могут быть исчерпаны все возможные структуры.

Фуллер сделал попытку подбора пар целых чисел m, n, характеризующих истинную ячейку полиэфира. Вслед за Фуллером и мы провели подобное исследование, но старались действовать при этом более методично и строго, чем этот автор. Сущность подбора ячейки сводится к нахождению таких значений m, n, которые приводят к совпадению принадлежащих истинной ячейке измеренных межплоскостных расстояний с вычисленными по формуле (2). Эта формула выведена из предположения о справедливости «сдвиговой» модели, о которой говорилось выше.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c^2}\left[1 + \frac{m^2c_0^2}{a_0^2} + \frac{n^2c_0^2}{b_0^2}\right] \pm \frac{2hl}{a_0^2}\frac{c_0}{c}m \pm \frac{2kl}{b_0^2}\frac{c_0}{c}n, \qquad (2)$$

е a_0, b_0, c_0— параметры подъячейки; hkl — индексы истинной ячейки; — период химической структурной единицы в направлении молекуляр-ой цепи; m, n — искомые сдвиговые числа.

Результаты этого исследования были отрицательными. Скудность и точность эксперимента позволяют иногда подобрать числа m, n, дающие олее или менее удовлетворительное согласие с опытом, но большей частью а задача не удается. Однако и там, где этот подбор приводит к резуль-там более или менее близким с опы-м, мы не чувствуем никакой «упа-овочной» логики в найденном ре-ении.

Вопрос о гомологичности в пре-лах ряда был рассмотрен нами еще д одним углом зрения. Суть этого ссмотрения состоит в следующем. озьмем ряд с достаточно длинной иколевой частью. Рассмотрим, с ка-ими атомами соседних цепей сопри-саются своими межмолекуляр-ыми радиусами атомы данной цепи. табл. 2 приведены все возможные ипы касаний атомов соседних цепей ромбической структуре полиэфира для дикарбоновых кислот, содер-ащих четное число CH_2-групп). апример, атом водорода может ка-аться двух атомов водорода или тома водорода и атома кислорода.

Соответствующие символы этих онстант даны в первой колонке таб-ицы 2.

При выбранном относительном двиге молекулярных цепей получаем екоторую совокупность соприкосно-ений атомов. Проделав то же самое ля всех возможных относительных двигов, получим набор из таких овокупностей касаний, что дает стол-ец 2 или столбец 3 в целом. В каж-ом из столбцов 2_1— 2_5 и 3_1— 3_4 приведены совокупности типов касаний, существляющиеся для отдельных взаимных сдвигов между молекулами. Как видно из табл. 2, каждая совокупность состоит из 4—6 типов касаний, набор содержит 4—5 таких совокупностей.

Таблица 2

1	2					3			
	2_1	2_2	2_3	2_4	2_5	3_1	3_2	3_3	3_4
Тип касания	Щавелевая					Янтарная Адипиновая Пробковая и др. четные кислоты			
$H<^{H}_{H}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$H<^{H}_{O}$	+		+		+	+	+	+	+
$H<^{H}_{O_k}$		+		+	+	+	+	+	+
$H<^{O}_{O_k}$			+	+	+				
$O_k<^{H}_{H}$				+	+			+	+
$O_k<^{H}_{O}$		+				+			
$O_k<^{H}_{O_k}$			+				+		
$O_k<^{O}_{O_k}$	+								
$O<^{H}_{H}$			+		+		+		+
$O<^{H}_{O}$				+				+	
$O<^{H}_{O_k}$	+								
$O<^{O}_{O_k}$		+							

Примечание. Атом кислорода, связанный с углеродным атомом цепи двойной связью обозначен O_k; атом кислорода, входящий в цепь, обозначен O; осуществляющиеся межмолекулярные касания указаны знаком +.

Такое рассмотрение показало, что в ряду полиэфиров с четными кис-отами все они, за исключением щавелевого, имеют один и тот же набор касаний (табл. 2). Аналогичная картина имеет место и в ряду с нечетными кислотами: все полиэфиры, кроме малонового, имеют одинаковый набор касаний. Это объясняет выпадение из общих закономерностей щавелевого малонового ряда, о котором упоминалось выше, но в то же время требует изоморфизма у высших членов, которого мы, однако, не наблюдаем.

Таким образом, «сдвиговая» гипотеза противоречит фактам, и мы ли-шаемся единственного базиса, на основе которого можно было бы вести подбор истинных ячеек.

Несмотря на сохранение ромбической подъячейки, атомы кислорода модифицируют упаковку довольно существенным образом. Возможны скручивание цепи, сдвиги на дробные части c_0, создание ячеек с удвоенным числом молекул. Решение этих вопросов при помощи дебаеграмм и даже текстуррентгенограмм не представляется на этой стадии возможным.

Исключение представляют полиэфиры с небольшим числом атомов кислорода, так как в этом случае искажения в области эфирной группы н играют существенной роли. Об этих полиэфирах сообщается в друго статье [6].

Работа была выполнена под руководством проф. А. И. Китайгородского, которому автор выражает глубокую благодарность.

Выводы

Исследовано рентгеновским порошковым методом большое число линейных полиэфиров. Там, где структура в основном определяется упаковкой метиленовых групп, она имеет ромбическую подъячейку тип парафина и полиэтилена, которая тем точнее осуществляется, чем больш атомов углерода в цепи. Размеры подъячейки показывают систематическое изменение параметров в пределах гомологического ряда. Установлена несостоятельность «сдвиговой» гипотезы.

Институт элементоорганических соединений
Академия наук СССР

Поступила
12.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Fuller, C. L. Erickson, J. Amer. Chem. Soc., 59, 344, 1937.
2. C. S. Fuller, C. J. Frosch, J. Phys. Chem. 43, 323, 1939.
3. C. S. Fuller, C. J. Frosch, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2575, 1939.
4. C. S. Fuller, C. J. Frosch, N. R. Pape, J. Amer. Chem. Soc., 64, 154 1942.
5. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
6. Ю. В. Мнюх. Изв. АН СССР (ОХН), № 10, 1276, 1958.

X-RAY STRUCTURAL STUDY OF LINEAR POLYESTERS

Yu. V. Mnyukh (Moscow)

Summary

From the structural point of view the table of linear polyester formulas may be divided into 3 sections. Most linear polyesters have a rhombic sublattice which, in general is the more precise the larger the unit of chemical structure of the molecular chain. An explanation has been advanced for the deviation of specimens with oxalic and malonic acids from the general plan. The invalidity of the «shear» model for the case under consideration has been established.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

'. XXXIII 1959 № 9

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ РАСТЯНУТОЙ РЕЗИНЫ *

Г. А. Патрикеев

Основной задачей молекулярной теории является установление соот-ошения между механическими свойствами полимерных молекул [1] и еханическими свойствами тела, как совокупности этих молекул [2]. бычно эта задача решается методами статистической термодинамики. ущественные результаты получены путем изучения кинетики неравновес-ой деформации полимерных систем [3]. До настоящего времени после-овательного применения методы механики при изучении механических зойств и структуры резины еще не нашли. Фундаментальным положением еханики является требование равновесия сил между напряженными эле-ентами структуры в деформированном теле, поэтому механическая тео-ия растяжения резины должна быть основана на изучении условий знутрикомпенсированного» равновесия в растянутой резине. Если выд-инуть предположение об определяющем значении упругих растяжений чень небольшого числа полимерных молекул и основываться на гипотезе бразования при растяжении резины молекулярного каркаса—упругой ·тки, то можно, рассматривая условия равновесия упругих элементов аркаса, разработать механику растянутых полимерных систем [2]. Со-ласно предвидениям такой «механической» молекулярно-структурной ·ории следует ожидать корреляции между параметрами механических зойств растянутой резины и внешним напряжением f, так как согласно 2]

$$f = 10^{-6} \cdot a_c \varepsilon_c n \text{ кГ/см}^2. \quad (1)$$

Кроме того, между механическими и структурными параметрами олжны соблюдаться следующие соотношения:

$$\frac{2A_c}{F} = \varphi\pi\varepsilon_c = \beta_1; \quad (2)$$

$$\frac{-f}{E_\beta{}^x} = \varphi\pi\varepsilon_c = \beta_2 \quad (3)$$

› уравнениях (1)—(3) и далее в статье обозначения имеют следующий смысл.

f — нагрузка (напряжение), отнесенная к площади нерастянутого образца, к/Гсм²; $= f_c + f_S$, где f_c — сила, уравновешивающая напряжение каркаса, а f_S— сила, епосредственно уравновешивающая напряжение конфигурационно-энтропийно дефор-ированных полимерных молекул (2).

x — относительная длина растянутого образца; $x = L/100 + 1$; L — относительное длинение образца, проценты;

$F = f\,x$ — напряжение (истинное), отнесенное к сечению растянутого образца, ычисляемое из предположения о постоянстве объема резины при растяжении, кГ/см²;

A — работа растяжения кГ·см/см³; определяется графическим интегрированием ривой растяжения (S-кривой); $A = A_c + A_S$, где A_c — работа, затрачиваемая на бразование каркаса; A_S — работа, затрачиваемая на энтропийную деформацию ебольшой части полимерных молекул, непосредственно уравновешивающих напря-кение f_S (следует иметь в виду, что согласно развиваемой механической теории абота на энтропийную деформацию основной части эластичной сетки по кривой

* По материалам доклада на IX конференции по общим вопросам химии и физики ысокомолекулярных соединений.

растяжения определена быть не может, так как передается — течет от источника внешнего воздействия через посредство образовавшегося каркас уравновешивающего не только внешнее, но и внутреннее напряжение деформированной эластичной сетки). Δx — изменение относительной длины растянутого образца при частичном растяжении или при сокращении последнего. E_α — неравновесный модуль упругости при растяжении образца в $кГ/см^2$ (как правило, максимальное значение, достигаемое при растяжении образца); E_α — определяется по кривой растяжения по условной разности нагрузок Δf соответствующей значению $\Delta x = 1$, что соответствует $\Delta L = 100\%$ [$E_\alpha = \Delta f/\Delta x$ при $\Delta x = 1$ (рис. 1, *а*)]. E_β — неравновесный модуль упругости в начальной стадии сокращения сильно растянутого образца, $кГ/см^2$; E_β — определяется по наклону участка кривой сокращения; значение E_β численно равно спаду напряжения при условном уменьшении относительной длины образца на $\Delta x = 1$ [$E_\beta = -\Delta f/\Delta x$ при $\Delta x = 1$ (рис. 1,*б*)]. Таким образом, формально E_α и E_β могут рассматриваться как аналоги модуля Юнга.

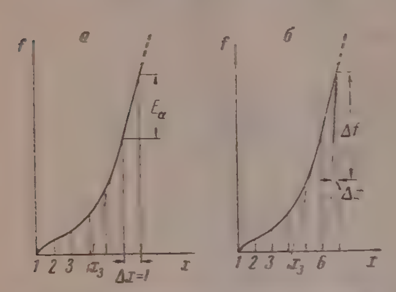


Рис. 1. *а* — Кривая нагрузка — удлинение (S-кривая); *б* — начальная стадия сокращения сильно растянутой резины

x_3 — относительная длина растянутого образца, соответствующая точке пересечения прямой, полученной в результате продолжения конечного участка S-кривой с осью абсцисс (рис. 1, *а*). Формально относительную длину образца x_3 можно рассматривать как своеобразное «запаздывание» в установлении стационарного процесса линейного увеличения напряжения при растяжении образца ($\varepsilon_\alpha = \text{const}$).

a_c — модуль упругости упруго растянутой полимерной молекулы каучука в динах на молекулу или в 10^{-6} *кГ* на молекулу [1]. ε_c — относительное удлинение упруго растянутой полимерной молекулы. За единицу принята длина полностью распрямленной полимерной молекулы [1].

σ_c — напряжение упруго растянутой полимерной молекулы, в динах на молекулу или в 10^{-6} *кГ* на молекулу; зависимость между σ_c, a_c и ε_c, согласно [1] аппроксимируется законом Гука: $\sigma_c = 10^{-6} a_c\, \varepsilon_c$ *кГ* на молекулу. При $a_c = 7—10 \cdot 10^{-3}$ *дин/молекулу* и площади поперечного эффективного сечения молекулы каучука $S_0 = 25 \cdot 10^{-16}$ $см^2$ порядок значения модуля Юнга в расчете на 1 $см^2$ площади полимерной молекулы (S_0) оценивается величиной $E_c = 3 \cdot 10^6$ $кГ/см^2$.

n — среднее число продольных «секций» каркаса, эквивалентных числу максимально упруго растянутых полимерных молекул (в сечении растянутого образца), образующих каркас, выражается в штуках на 1 $см^2$ начального сечения образца.

φ, π — масштабные поправки, учитывающие соотношение между относительным удлинением каркаса и образца [2]; π — учитывает особенность строения каркаса, а φ — повышенное удлинение вулканизованного каучукового вещества, расположенного между частицами наполнителя.

β_1 — безразмерный структурный коэффициент, равный по величине $\beta_1 = \varphi\pi\varepsilon_c$. $\bar{\varepsilon}_c$ — среднее значение относительного удлинения продольной секции каркаса. η_ε — коэффициент, учитывающий отношение $\bar{\varepsilon}_c$ к ε_c, т. е. отношение среднего значения относительного удлинения секции к максимальному относительному удлинению упруго растянутой полимерной молекулы в каркасе; $\eta_\varepsilon = \bar{\varepsilon}_c/\varepsilon_c \leq 1$. Согласно (2) и (3) $\eta_\varepsilon = f^2/2AE_\beta$.

β_2 — безразмерный условный структурный коэффициент, равный по величине $\beta_2 = \varphi\pi\bar{\varepsilon}_c = \eta_\varepsilon\beta$.

В целях проверки соотношений (1)—(3), определяющих условия равновесия между механическими и структурными параметрами, в данной статье обобщаются экспериментальные результаты, полученные путем испытания на растяжение большого набора резин.

Для определения параметров механических свойств растянутой резины нормальные резиновые кольцевые образцы сечением $0{,}40 \pm 0{,}05$ $см^2$ испытывались при $21 \pm 4°$ С на разрывном аппарате Шоппера (модель двадцатых годов с тщательно откалиброванным самопишущим прибором с льняными передающими нитями). Скорость движения нижнего зажима была 300 *мм/мин*; некоторые испытания проводились при скорости 500 *мм/мин*.

Согласно развиваемым теоретическим представлениям кривая нагрузка — удлинение отражает вероятность образования гипотетического каркаса *, как уравновешенной системы из упруго растянутых полимерных молекул. Поэтому чем больше нагрузка f, тем из большего числа секций и должен образовываться каркас. В исходных положениях теории как системы взглядов, основанной на применении методов механики для рассмотрения условий равновесия в каркасе, постулировано, что после возникновения каждая секция каркаса растягивается при сохранении постоянства напряжения σ_c и относительного удлинения ε_c. Поэтому увеличение нагрузки f_c при растяжении образца с постоянной скоростью следует рассматривать как результат простого увеличения числа секций каркаса n. При значительных нагрузках $f \geqslant 70$—90 *кГ/см²* наблюдается установление стационарного процесса увеличения числа секций n при растяжении образца; стационарное напряженное состояние характеризуется постоянством величин неравновесного модуля упругости E_α. Чем меньше содержание наполнителей в резинах из натурального каучука НК, тем больше значение «относительной длины — запаздывания» x_3 в установлении стационарного состояния ($E_\alpha = \text{const}$). Для примера на рис. 2 приведены кривые растяжения, полученные при испытании резин на основе натурального каучука с различным содержанием газовой — канальной сажи (0,10, 20, 30 и 40 *см³* на 100 *г* каучука). Пунктирные линии пересекают ось растяжений в местах, соответствующих величинам относительных длин запаздывания x_3. Величины максимальных значения E_α обозначены рис. 2.

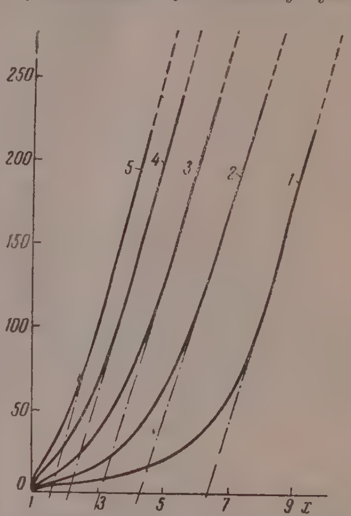


Рис. 2. Кривые нагрузка — удлинение, полученные при испытании резин на основе НК, загруженного канальной (газовой) сажей: *1* — «незагруженная» резина, $E_\alpha = 69$; *2* — содержание канальной сажи на 100 *г* каучука 10 *см³*, $E_\alpha = 65$; *3* — 20 *см³*, $E_\alpha = 66$; *4* — 30 *см³*, $E_\alpha = 70$; *5* — 40 *см³*, $E_\alpha = 72$

Приведенные результаты будут использованы для установления изучаемых закономерностей (см. рис. 5, 7, 8—12). Значение E_α при изменении степени вулканизации резин из НК меняется незначительно, но очень сильно растет (в 2,5—3 раза) при увеличении продолжительности вулканизации у резин на основе натрийбутадиенового каучука (СКБ), а также у резин на основе дивинилстирольного каучука (СКС), дивинилнитрильного каучука и полихлоропренового каучука, т. е. у резин, изготовленных на основе синтетических каучуков структурирующегося типа.

При изучении общности свойств большого набора резин интересно оценить пределы изменения значения E_α при изменении содержания и типа наполнителей, так как согласно механической теории ни содержание, ни тип наполнителя непосредственно не должны оказывать большого влияния на величину параметра E_α. Наоборот, существенное влияние на значение E_α должна оказывать молекулярная структура вулканизата.

На структуру вулканизата оказывает влияние ряд факторов (качество НК, рецепт, степень вулканизации, процесс старения и другие). Поэтому для установления закономерности в пределах колебания E_α при изменении содержания наполнителей целесообразно производить оценку средне-

* Для краткости слово гипотетический в дальнейшем будет опущено. Это не будет означать, что образование каркаса доказано экспериментально.

статистического значения E_α. Для примера на рис. 3 обобщены данные по оценке значения E_α для 500 испытанных образцов резин различного состава и степени вулканизации, изготовленных на основе НК. Был испытан 181 образец различных «незагруженных» резин и 319 образцов резин, загруженных различными наполнителями (канальная, ламповая и термическая сажа, мел, литопон, барит, каолин, углекислая магнезия и тальк). Образцы резин изготовлялись и испытывались в различное время в период 1934—1940 гг. [4]. Значения E_α даны без поправки на содержание каучукового вещества в резине*. На основании приведенных результатов косвенным путем устанавливается независимость в поведении вулканизата** от взаимодействия с наполнителем при значительных степенях растяжения резины. Эта закономерность существенна для разработки теории упрочнения резины наполнителями. На рис. 4 приведены данные, характеризующие зависимость между изменением величины E_α и соответствующей величиной нагрузки f. На рис. 4*а* приведены результаты для пяти незагруженных резин из НК а на рис. 4*б*, даны результаты для 150 резин, загруженных газово-канальной сажей. Согласно приведенным данным для большого набора резин из НК может быть установлена достаточно общая зависимость изменения E_α при растяжении резины, если сопоставлять величины E_α в зависимости от величины f, что было предсказано механической теорией (см. выше).

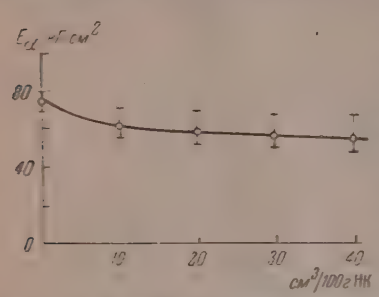


Рис. 3. Зависимость среднестатистических значений максимального неравновесного модуля упругости E_α от содержания в резинах из НК наполнителей по результатам испытания 500 образцов резин различного состава)

Для резин на основе дивинилстирольных и других каучуков структурирующегося типа наблюдается более сложная зависимость E_α от f, так как имеет место существенная зависимость E_α от степени вулканизации.

Изучение начальной стадии сокращения сильно растянутых образцов резины представляет значительный интерес, так как при переходе от растяжения к сокращению коренным образом меняется механизм молекулярного движения. Согласно развиваемым представлениям в начальной стадии сокращения спад напряжения должен быть обусловлен самопроизвольным сжатием упруго растянутого каркаса, который при растяжении образовывается постепенно, но начинает сокращаться весь целиком, за счет уменьшения упругого удлинения молекул ε_c при сохранении общего числа образовавшихся секций ($n = \mathrm{const}$). Модуль E_β существенно превосходит по величине модуль E_α; поэтому можно назвать состояние резины в начальной стадии сокращения «упругим» в отличие от «напряженного» состояния при обычном непрерывном растяжении образца резины. Изменение направления растяжения сопровождается значительным изменением величины формального неравновесного модуля ($E_\alpha \to E_\beta \to E_\alpha$). Такие изменения модуля теоретически можно объяснить изменением молекулярного механизма деформации: увеличение числа секций n при постоянстве упругого растяжения полимерных молекул ($\varepsilon_c = \mathrm{const}$) в стадии растяжения образца E_α; спад напряжения в начальной стадии сокращения сильно растянутого образца E_β вследствие

* Для введения поправки необходимо учесть не только объемное содержание наполнителя, но и эффективное сечение вулканизата в растянутой резине, содержащей наполнители; эта задача еще не решена.

** В данном случае под вулканизатом понимается вулканизованное каучуковое вещество резины, а не резина как целое.

упругого сокращения полимерных молекул ε_c при сохранении* постоянства числа секций $n = \text{const}$. На основании развиваемых представлений величина E_β должна быть тесно связана с числом образовавшихся секций каркаса n, поэтому проявление линейной корреляции E_β и f теоретически оправдано. На рис. 5 и 6 приводятся соответствующие экспериментальные результаты по установлению зависимости E_β и E_ρ/f от f для большого набора резин из НК, подтверждающие предвидение теории.

Согласно приведенным данным для большого набора различных резин из НК наблюдается линейная корреляция между максимальной величиной неравновесного модуля E_β и величиной соответствующей нагруз-

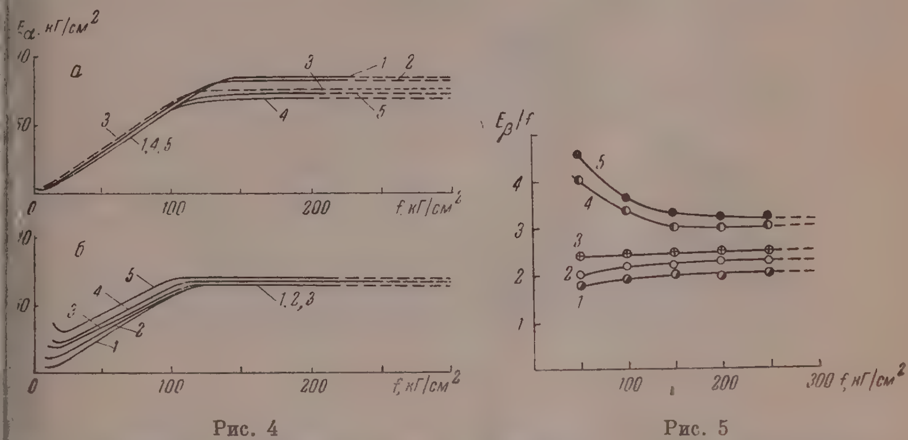


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Зависимость неравновесного модуля упругости E_α от нагрузки f при растяжении резины на основе НК; *а* — «незагруженные» резины: *1* — смокед-шитс, $f = 125$ *кГ/см²*; *2* — средний креп, $f = 65$ *кГ/см²*; *3* — смокед-шитс, $f = 90$ *кГ/см²*; *4* — светлый креп, $f = 70$ *кГ/см²*; *5* — смокед-шитс, $f = 85$ *кГ/см²* (значения условного модуля (f) даны при удлинении 700%); *б* — загруженные резины на основе смокед-шитса с содержанием канальной сажи на 100 *г* НК; *1* — незагруженная, $E = 13$ *кГ/см²*, *2* — 10 *см³*, $E = 33$ *кГ/см²*; *3* — 20 *см³*; $E = 73$ *кГ/см²*; *4* — 30 *см³*, $E = 131$ *кГ/см²*; *5* — 40 *см³*, $E = 177$ *кГ/см²* (значения модуля даны при удлинении 300%)

Рис. 5. Зависимость отношения неравновесного модуля упругости к нагрузке E_β/f от нагрузки f для резин на основе НК с различным содержанием канальной сажи на 100 *г* НК в 1 *см³* по результатам 60 опытов: *1* — «незагруженная» резина; *2* — 10 *см³*, *3* — 20 *см³*, *4* — 30 *см³*, *5* — 40 *см³*

ки. На основании приведенных данных представляется возможность экспериментальным путем оценить значение структурного коэффициента β. Следует отметить, что для резин из СКБ, СКС и других наблюдается более сложная зависимость, обусловленная существенным влиянием степени вулканизации и повышенной релаксацией напряжения в начальной стадии сокращения сильно растянутых образцов.

На рис. 7 приведены данные по установлению зависимости общей работы A^* при растяжении резин от величины нагрузки f, определенной графическим интегрированием результатов, приведенных на рис. 2. Значение для нагрузок больших 200—250 *кГ/см²* получены путем экстраполяции S-кривых до значения 400 *кГ/см²*.

На рис. 8 по результатам испытания тех же резин приведены значения $2A/f$ в зависимости от величины f, на рис. 9 приводится зависимость структурного коэффициента β от величины нагрузки f. Значение структурного

* Строго говоря, необходимо изучать зависимость $A_c(f)$, однако, задача экспериментального определения этих величин еще не разрешена.

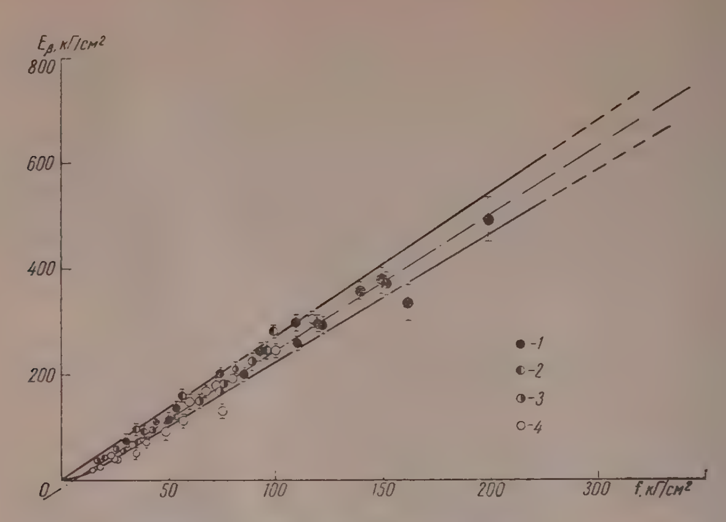


Рис. 6. Зависимость неравновесного модуля упругости E_β от нагрузки f для резин, содержащих 20 см³ различных наполнителей на 100 г НК (по результатам 50 опытов): 1 — канальная сажа; 2 — окись цинка; 3 — мел; 4 — литопон

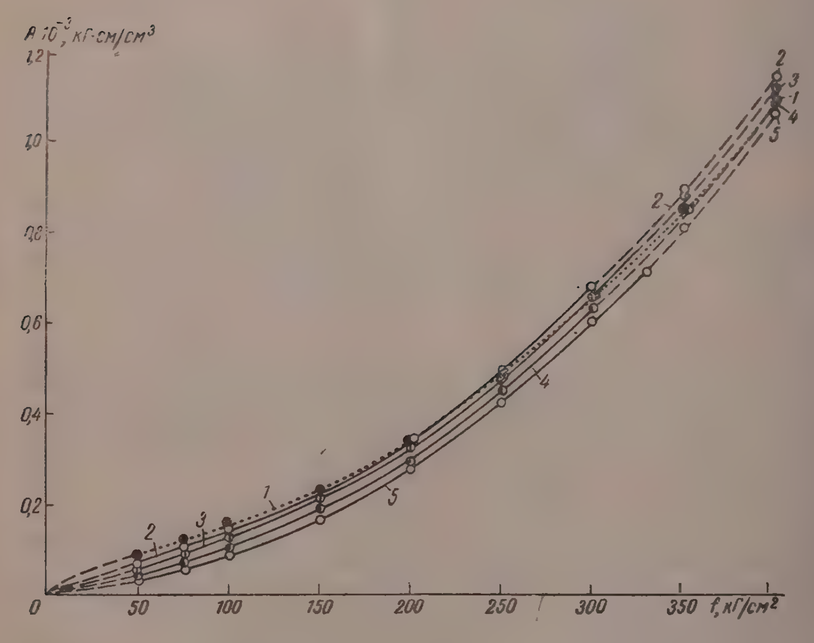


Рис. 7. Зависимость между работой растяжения A и соответствующей нагрузкой f для резин на основе НК; обозначения на рис. 7—12 те же, что и на рис. 2

оэффициента β вычисляется по формуле (2). Согласно приведенным на ис. 8 и 7 данным при больших нагрузках (при f, ориентировочно большем 50 $кГ/см^2$) различие между работой растяжения всех испытанных резин значительной мере нивелируется для всех резин независимо от содержания наполнителя.

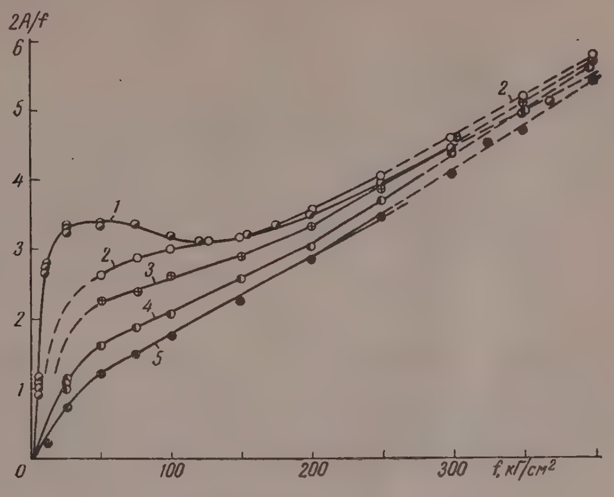


Рис. 8. Зависимость между $2A/f$ и f

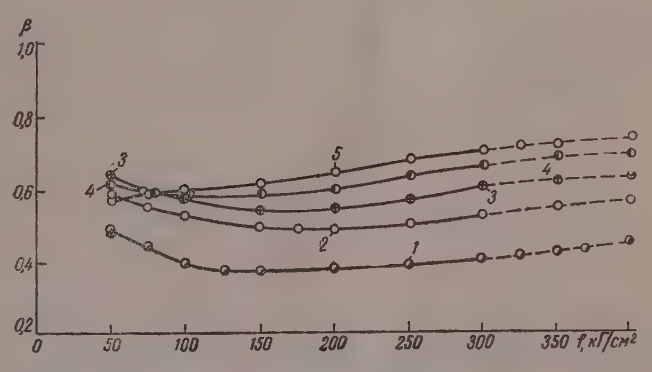


Рис. 9. Зависимость структурного коэффициента $\beta = 2A/F$ от величины нагрузки f

Таким образом, согласно развиваемым воззрениям, при значительных растяжениях резин представляется возможность наиболее отчетливо наблюдать проявление упругих растяжений полимерных молекул. Для этой цели необходимо изучать корреляцию различных параметров механических свойств растянутой резины и величины нагрузки f.

Во всех случаях, когда отсутствует необходимость оценивать величину изменения относительной длины x растянутого образца, удается установить проявление общих свойств, характерных для всех резин независимо от содержания наполнителей (см. рис. 4, 5, 7, 8, 10, 12).

При истолковании полученных результатов главной оказывается задача сопоставления по величине внутренних деформаций микрообъемов вулканизата и изменения внешней конфигурации образца при его деформации. Решение этой задачи может быть достигнуто, если сопоставить

относительное изменение структурных коэффициентов β для различны резин при одинаковой величине нагрузки ($f = \text{const}$). Как указывалос выше $\beta = \varphi\pi\varepsilon_c$; при сопоставлении структурных коэффициентов дл загруженной резины β и незагруженной резины β_0 видно, что $\varkappa = \beta/\beta_0 = \varphi\pi/\varphi_0\pi_0$, так как можно принять $\varepsilon_c = \varepsilon = \text{const}$.

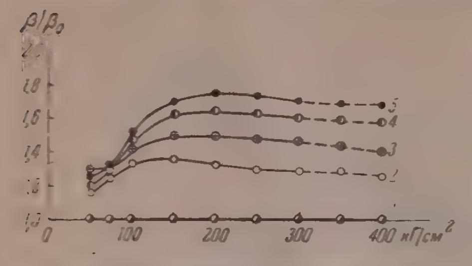


Рис. 10. Зависимость $\varkappa = \beta/\beta_0$ от f

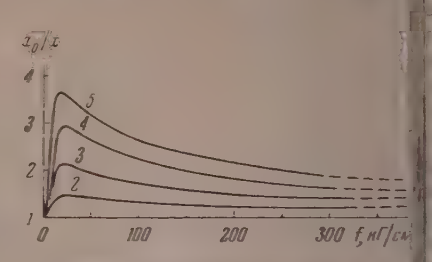


Рис. 11. Зависимость x_0/x от f

Согласно уравнению (2) $\beta/\beta_0 = A/A_0 \cdot x_0/x$. Введя обозначение $\xi = x_0/x$ получаем $\xi = (A_0/A)\varkappa$.

На основании вышеизложенного масштабы по оси деформации дл резин с различным содержанием наполнителей должны быть различными

Согласно (3) можно определить величину структурного коэффициен та β_1 независимо от β_2. При сопоставлении значения β_1 и β_2 представится возможность оценить величину η_ε, характеризующую соотношени средней деформации секции кар каса ε_c и степень упругого рас тяжения ε_c максимально напряжен ных полимерных молекул.

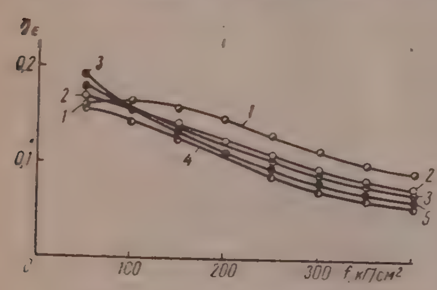


Рис. 12. Зависимость η_ε от f

В целях оценки значения ос новных β, φ, π и вспомогательных (η_ε, $\varkappa$) структурных параметров на рис. 10, 11 и 12 представлены со ответствующие данные, вычислен ные по результатам, приведенным на рис. 2, 5, 6—9. Во всех случаях сопоставление значения структур ных параметров производится в зависимости от величины соответствующих нагрузок f_0, f. Параметры $\varkappa$ и ξ позволяют приближенно оценить соотноше ние степеней внутренних и внешних деформаций. При анализе результатов, приведенных на рис. 11, можно установить, что степень внутреннего пере напряжения вулканизата при растяжении меняется по мере увеличения числа образующихся секций каркаса n пропорционального возникаю щей нагрузке f. Поэтому при испытании резин с различным содержа нием наполнителей масштабы по оси удлинений должны быть для раз ных резин не только различными, но и не пропорциональными. Лишь при значительных нагрузках ($f > 150$ *кГ/см*^{2}) закономерности приобре тают более простой характер. При сопоставлении данных, приведенных на рис. 9, 10 с соответствующими данными, приведенными на рис. 11, представляется возможность приближенно оценить вероятную степень внутренних перенапряжений структуры при растяжении резин с раз личным содержанием наполнителей.

При оценке зависимости $\eta_\varepsilon(f)$ для изучавшихся резин получаются достаточно хорошо совпадающие значения коэффициента η_ε, приведенные на рис. 12; для интервала напряжений от 50 до 200 *кг/см*^{2} отклонения не превышают $\pm 20\%$.

На основании результатов, приведенных в данной статье, еще не редставляется возможности оценить модуль упругости a_c и степень пругого растяжения полимерных молекул ε_c, так как не удалось езависимым путем оценить величину структурных параметров φ и π. опоставляя величину параметров механических свойств при испытании ольшого набора резин, можно подобрать значения величины структурных параметров и оценить величину a_c и ε_c таким образом, чтобы оотношения между ними удовлетворяли формулам (1), (2) и (3).

Однако при этом возникает необходимость увеличения степени точнос-и определения параметров механических свойств растянутой резины, что ожет быть осуществлено только при существенном усовершенствовании паратуры, применяемой для механических испытаний резины методом астяжения. Разработка механической теории напряженного состояния ри растяжении резины должна быть продолжена.

Автор выражает благодарность Е. А. Абрамовой и Т. С. Дворкиной за омощь при выполнении экспериментальной части работы и за участие в бработке полученных результатов.

Выводы

1. Установлена корреляционная зависимость между параметрами еханических свойств растянутой резины и структурными параметрами, арактеризующими упругие растяжения полимерных молекул. Поэтому етод испытания резины на растяжение может применяться не только для зучения структуры резины, но и для изучения упругих растяжений по-имерных молекул.

2. Рекомендуется развивать новое научное направление — механику астянутых полимерных систем [2], основанную на представлениях еханики полимерных молекул [1].

3. Для повышения степени точности оценки механических и структурных параметров существенное значение имеет совершенствование аппаратуры, применяемой для испытания резины на растяжение.

Поступила
18.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

. Г. А. Патрикеев, Докл. АН СССР, 120, № 2, 1958.
. Г. А. Патрикеев, Докл. АН СССР, 120, № 3, 1958.
. П. П. Кобеко. Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, ИИЛ, 1953. М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. Изд-во АН СССР, 1955.
. Г. А. Патрикеев, Краткий курс технологии резины; Изд-во ВАХЗ, 1941.
. Г. А. Патрикеев. Тезисы докладов IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений. Изд-во АН СССР, Москва, 1956; стр. 145; Каучук и резина, № 4, 37, 1957.

CORRELATION BETWEEN THE MECHANICAL CHARACTERISTICS AND THE STRUCTURE OF STRETCHED VULCANIZED RUBBER

G. A. Patrikeev (Moscow)

Summary

In testing a large variety of rubbers a correlation has been established between cer-ain parameters of the mechanical properties and the special structural parameters haracterizing the resilient stretching of polymer molecules. The manifestation of such relationship gives grounds for applying the mechanics of polymer molecules in studying he structure of stretched polymer systems. The new conceptions are based on the assump-ion that a very small number of polymer molecules stretch resiliently and form uring the stretch an hypothetic framework c. e. a resilient network that takes on the ajor part of the external load, as well as of the action of the strained elastic network. he importance of further developing the theoretical conceptions now being formed, as ell as the apparatus used for testing the stretching properties of rubber has been stressed.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

К ВОПРОСУ О ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И ЗАМОРОЖЕННЫХ РАДИКАЛАХ

II. НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ К ТЕРМОХИМИИ ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ H_2O_4 И РАДИКАЛА HO_2

И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков и Н. И. Кобозев

Нами были опубликованы [1] результаты калориметрического исследования процесса разложения твердого конденсата, полученного вымораживанием диссоциированных в электрическом разряде паров воды пр[и] температуре жидкого азота (так называемого стекловидного вещества). При указанных условиях образования твердый конденсат представляе[т] собой полупрозрачную массу с частично неупорядоченной структурой. Предположение об аморфности конденсата было высказано вначале Охара [2] и затем подтверждено в последних термографических работах [3, 4]. По химическому составу твердый конденсат представляет смесь воды, перекиси водорода, соединения H_2O_4 и замороженных радикалов HO_2.

Проведенное исследование подтвердило ранее обнаруженную двухстадийность процесса разложения стекловидного вещества [2, 5—7]. Первая стадия разложения, начинающаяся при —115° и заканчивающаяся до плавления конденсата, сопровождается выделением около 1/3 общего количества кислорода. Выделение остальных 2/3 кислорода, соответствующее второй стадии разложения, происходит при —60°— —30°, т. е. после плавления стекловидного вещества.

В работе [1] было показано, что каждой стадии разложения сопутствует определенный экзотермический эффект.* Первый эффект, ΔH которого в расчете на моль выделяющегося кислорода оказалось равным —79 *ккал*, был отнесен к реакции рекомбинации замороженных радикалов HO_2:

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2\,(тв) + O_2, \quad (1)$$

и кристаллизации аморфной части твердого конденсата, идущей одновременно с первой стадией разложения. Второй экзотермический эффект, ΔH которого было определено в —68 *ккал/моль* O_2, относился исключительно к разложению высшей перекиси H_2O_4 в жидкой фазе:

$$H_2O_4\,(ж) \rightarrow H_2O_2\,(ж) + O_2. \quad (2)$$

При расчете значения последнего эффекта предполагалось, что вторая стадия разложения конденсата приходится на область плавления эвтектики системы $H_2O—H_2O_2$, т. е. на область полного исчезновения твердой фазы. Поэтому величина теплового эффекта, непосредственно полученная из площади, ограниченной кривой теплосодержания, складывалась с теплотой плавления эвтектики, количество которой можно было рассчитать.

Однако более детальное исследование процесса разложения конденсата, полученного как из диссоциированных паров воды, так и при взаимодействии атомарного водорода с жидким озоном, показало, что сделанное допущение требует существенного исправления.

Из визуальных наблюдений, а также из данных по изучению разложения конденсата термографическим методом * следует, что в обоих

* Результаты этого исследования явятся предметом отдельной статьи.

званных выше случаях полное исчезновение твердой фазы происходит в ин рвале температур от —70 до —60°, причем частичное оплавление конден тов начинается даже при более низких температурах. Процесс плавле ія при —70°— —60° сопровождается четко выраженным эндотермическим фектом. На основании этих наблюдений можно заключить, что в кон нсатах не содержится эвтектическая смесь, и они плавятся как целое при мпературах, значительно более низких, чем температуры плавления ответствующих растворов перекиси водорода, в которых эвтектическая есь, естественно, присутствует. Таким образом, при расчете второго зотермического эффекта вводить поправку на плавление эвтектики не жно, а выделенное тепло следует определять только из площади, огра ченной кривой теплосодержания. Экспериментальные данные работы [1], ресчитанные соответствующим образом, дали для величины второго зотермического эффекта значение 39±4 *ккал/моль* O_2, которое в дальней м и предлагается в качестве теплового эффекта реакции [2].

Ливингстон, Гормли и Зелдс [8], а затем А. И. Горбанев, С. Д. Кайт зов, А. М. Прохоров и А. Б. Ценципер [9], исследуя твердый конден т из диссоциированных паров воды методом электронного парамагнит го резонанса, нашли, что концентрация замороженных в конденсате ободных радикалов HO_2 невелика и равна приблизительно 0,3 вес. %. сюда следует, что количество кислорода, выделяющегося при рекомби ции HO_2-радикалов, по уравнению (1) может составлять лишь около 4% общего количества выделяющегося при разложении газа. Это обстоя льство показывает недостаточность выдвинутого ранее объяснения при ды первого экзотермического эффекта, при котором выделяется около % всего количества кислорода, и заставляет предположить, что в об сти этого эффекта происходит также частичное разложение соединения O_4, т. е. первый экзотермический эффект представляет собой сумму эх эффектов: тепловых эффектов реакций (1) и (2) и теплоты кристалли ции аморфной части конденсата.

Перейдем теперь к более подробному анализу полученных ранее дан х. Прежде всего попытаемся оценить те части первого экзотермического фекта, которые приходятся на реакции (1) и (2) и на процесс кристал зации аморфной части твердого конденсата.

Тепловой эффект реакции (1) может быть рассчитан из имеющихся в тературе термохимических данных. Действительно известно, что ΔH разования радикала HO_2 в газовой фазе равно приблизительно *ккал/моль* [10], а ΔH образования H_2O_2 в жидкой фазе равно 45,3 *ккал/моль* [11]. Из этих данных для теплового эффекта реакции:

$$2HO_2 \rightarrow H_2O_2\,(ж) + O_2,$$

лучаем значение $\Delta H = -54{,}3$ *ккал/моль* O_2. Отсюда, принимая во вни ние, что ΔH затвердевания H_2O_2 равно —2,5 *ккал/моль* [11], для реак и (1) получаем величину $\Delta H = -56{,}8$ *ккал/моль* O_2*.

Для реакции (2) принимается экспериментально найденный тепловой фект в $\Delta H = -39$ *ккал/моль* O_2.

Используя выше приведенный подсчет, а также наши эксперименталь е данные, мы можем оценить ту часть первого экзотермического эффек которая приходится на процесс кристаллизации.

В таблице приведены взятые из калориметрических опытов эксперимен льные данные по определению первого теплового эффекта (столбец 1) и зультаты соответствующих расчетов.

В столбцах 2 и 3 указаны расчетные значения количеств кислорода, деляющихся в результате реакций (1) и (2); в столбцах 4 и 5 указаны те сти суммарного теплового эффекта, которые приходятся на эти реак и, а в столбце 6 — часть теплового эффекта, приходящаяся на процесс

* При этом мы полагаем, что при разложении конденсата в твердом состоянии дикалы HO_2 рекомбинируют так же, как они рекомбинировали бы в газовой фазе.

Первый экзотермический эффект
(начало разложения при ~ —115°)

ΔH, *кал* экспер. данные	m_{O_2}, выделивш. по реакции (1)	m_{O_2}, выделивш. по реакции (2)	ΔH, *кал* приходящ. на реакцию (1)	ΔH, *кал* приходящ. на реакцию (2)	ΔH, *кал* приходящ. на процесс кристаллиз.	Вес конденсата, *г*	Вес H_2O_2 в конденсате до плавл.	Кристаллизации конденсата (рассчи	
								кал/моль конденсата	*кал/г* H_2O_2
—68,6	0,19	0,75	10,0	29,0	29,6	0,952	0,400	31,1	2,440
—54,6	0,13	0,50	7,0	20,0	27,6	0,650	0,275	42,4	3,400
—20,0	0,05	0,20	3,0	10,0	7,0	0,270	0,114	25,9	2,080
							Среднее:	33,1	2,640

кристаллизации. В двух следующих столбцах (7 и 8) даны вес конденса до разложения и количество H_2O_2, присутствующей к моменту кристалл зации. В последних двух столбцах приводятся тепловые эффекты криста лизации, отнесенные соответственно к грамму конденсата и молю H_2O

Таким образом, проделанные расчеты привели к величинам теплово эффекта процесса кристаллизации, равным ~33,1 *кал/г* конденсата ~2,6 *ккал/моль* H_2O_2. Особенно интересна последняя величина.

Гогг и Спайс [4] установили, что кристаллизация аморфных растворс 45—70%-ной перекиси водорода начинается при —112 — —108° и с провождается тепловым эффектом, величина которого ~ на 20% меньш теплоты плавления H_2O_2. Хорошее совпадение этих данных с данным рассчитанными выше, является первым серьезным аргументом, говор щим за то, что кристаллизация перекисно-радикального конденсата н посредственно связана с расстекловыванием аморфной перекиси водород присутствующей в конденсате.

Отметим также следующее. В работе [4] была вычислена величина экз термического эффекта разложения стекловидного вещества при —11 из кривых нагревания, оказавшаяся равной в расчете на всю перекис водорода 1—2 *ккал/моль*, причем авторы указывали, что их результа может быть сильно занижен (до двух раз) вследствие дефектов методик

Если найденную нами экспериментальную величину экзотермическо эффекта первой стадии разложения отнести ко всему количеству перекис водорода, как это сделали указанные исследователи, то тепловой эффе первой стадии разложения будет составлять около 5 *ккал/моль*, что бли ко к величине, найденной Гоггом и Спайсом, принимая во внимание дв кратную ошибку, возможную в их работе.

Попытаемся теперь показать, что значение теплового эффекта реа ции (2) не противоречит имеющимся в литературе термохимическим да ным и может быть использовано для подсчета тепловых эффектов ря реакций, в том числе и реакции (1).

В самом деле, зная тепловой эффект реакции (2), можно определи теплоту образования соединения H_2O_4 из элементов и тепловой эффе рекомбинации радикалов HO_2 до H_2O_4 при условии, что это соединени в конце реакции будет находиться в жидкой фазе:

$$H_2 + 2\,O_2 \rightarrow H_2O_4\ (\text{ж}); \qquad (3) \qquad\qquad 2\,HO_2 \rightarrow H_2O_4\ (\text{ж}) \qquad (4)$$

ΔH для реакции (3) оказалось равным —6,0 *ккал/моль* H_2O_4, а Δ для реакции (4) составило —15,0 *ккал/моль* H_2O_4.

Рассчитаем далее величину теплового эффекта реакции (1). Из цикл

$$\begin{array}{ccc} 2HO_2 & \xrightarrow{\Delta H_x} & H_2O_2\,(\text{тв}) + O_2 \\ \Delta H_1 = -15{,}0 \downarrow & & \downarrow \Delta H_3 = 2{,}5 \\ H_2O_2\,(\text{ж}) & \xrightarrow[\Delta H_2 = -39{,}0]{} & H_2O_2\,(\text{ж}) + O_2 \end{array}$$

о закону Гесса следует, что

$$\Delta H_x = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = -56{,}5 \text{ ккал/моль } O_2,$$

то находится в хорошем согласии с величиной, рассчитанной по другим анным и приведенной выше (—56,8 *ккал/моль*) *.

Используя найденные нами величины тепловых эффектов, можно ассчитать также тепловой эффект реакции:

$$H + O_2 \rightarrow HO_2. \quad (5)$$

Из уравнений:

$$2H + O_2 \rightarrow H_2O_2 \text{ (г) } (\Delta H = -136{,}6)^{**}; \; H + O_2 \rightarrow HO_2 \; (\Delta H_x)$$

$$H_2O_2 \text{ (г)} \rightarrow H_2O_2 \text{ (ж) } (\Delta H = -10{,}1)^{**}; \; 2HO_2 \rightarrow H_2O_4 \text{ (ж) } (\Delta H = -15{,}0);$$

$$H_2O_4 \text{ (ж)} \rightarrow H_2O_2 \text{ (ж)} + O_2 \; (\Delta H = -39{,}0),$$

аходим для реакции (5) $\Delta H = -46{,}4$ *ккал/моль*, что хорошо согласуется данными Фонера и Гудзона [12] и расчетом Гейба [10].

Таким образом, выдвинутое нами предположение о том, что разложение $_2O_4$ по реакции (2) сопровождается выделением 39 *ккал/моль* O_2, не противоречит известным термохимическим данным и, очевидно, справедливо.

В работе Гормли [5] указывалось, что экзотермический эффект, сопровождающий разложение конденсата выше —60°, равен 44 *ккал/моль* ыделяющегося при этом кислорода. Различие между нашими данными и анными Гормли не велико. Более точного совпадения трудно требовать, ак как Гормли определял тепловой эффект из кривой нагревания, что амо по себе связано со значительной ошибкой.

В заключение остановимся на вопросе о возможной структуре соединения H_2O_4. Естественно, что изложенные результаты термохимических пытов не дают еще возможности сделать однозначного вывода о структуре соединения H_2O_4, однако они позволяют сразу же исключить из рассмотрения, например, структуру $H_2O_2 \cdot O_2$, предложенную Смитом [13] представляющую собой комплекс перекиси водорода с кислородом. При азложении соединения $H_2O_2 \cdot O_2$ на H_2O_2 и O_2 не должно было бы наблюдаться значительного экзотермического эффекта, который имеет место на опые. Плохо согласуется с термохимическими данными также структура:

```
H — O
      \
       O = O,
      /
H — O
```

редложенная Д. И. Менделеевым [14] и представляющая собой гипотетическую «озонную кислоту»— аналог сернистой и селенистой кислот. та структура предполагает существование четырехвалентного кислорода и, чтобы ее принять, следует допустить весьма сложный механизм екомбинации HO_2-радикалов до соединения H_2O_4, требующий значительной энергии активации.

В наибольшем согласии с полученными термохимическими данными аходится структура

$$H—O—O—O—O—H,$$

первые предложенная А. Н. Бахом [15].

Попытаемся определить энергии связей в последней структуре. Зная еплоту образования соединения H_2O_4 ($\Delta H = -6$ *ккал/моль*), можно айти общую сумму энергий связей в структуре (6), которая оказывается

* При расчете ΔH_1 теплота образования радикала из элементов была принята авной 4,5 *ккал/моль*.

** См. [11]

равной 333 *ккал/моль*, согласно схеме:

$$H_2 + 2O_2 \xrightarrow{\Delta H=339} 2H + 4O$$
$$\Delta H = -6.0 \searrow H_2O_4 \swarrow \Delta H = -333$$

Для энергии диссоциации молекул H_2 и O_2 приняты соответственные значения 103 *ккал/моль* и 118 *ккал/моль*. Если дальше принять, что энергии связей HO и следующих за ними связей OO в структуре (6) по величине близки к соответствующим связям в молекуле перекиси водорода, то можно установить величину энергии центральной связи OO.

Вопрос об энергиях связей в молекуле H_2O_2 пока окончательно не решен. В качестве крайних значений можно рассматривать значения, рассчитанные, с одной стороны, Паулингом [16], с другой стороны, Уолшем [17]. Первый автор для связей HO и OO приводит значения 110 *ккал* и 35 *ккал* соответственно, второй — 96 *ккал* и 65 *ккал*. Используя эти данные, для энергии центральной связи OO в молекуле H_2O_4 получаем крайние значения: 42 *ккал* и 11 *ккал*, что находится в качественном соответствии с тепловым эффектом реакции (4).

Выводы

1. В статье более подробно проанализирован изложенный в предыдущей работе [1] экспериментальный материал по определению теплот разложения твердого конденсата, полученного конденсацией при —196° диссоциированных паров воды.

2. Показано, что тепловой эффект разложения соединения H_2O_4 в жидкой фазе до O_2 и H_2O_2 составляет $\Delta H = -39$ *ккал/моль*.

3. Из опытного значения величины экзотермического эффекта, приходящегося на первую стадию разложения конденсата (до —70°), была рассчитана теплота кристаллизации аморфной части конденсата, оказавшаяся равной $\Delta H = -2.6$ *ккал/моль* H_2O_2, которая близка к теплоте плавления H_2O_2. На этом основании высказано предположение, что расстекловывание конденсата непосредственно связано с присутствующей в нем перекисью водорода.

4. Из теплоты разложения соединения H_2O_4 до O_2 и H_2O_2 были рассчитаны: теплота образования соединения H_2O_4 из простых веществ ($\Delta H = -6$ *ккал/моль*) и теплота рекомбинации радикалов HO_2 до соединения H_2O_4 ($\Delta H = -15$ *ккал/моль* H_2O_4). Полученные значения хорошо согласуются с другими термохимическими данными.

5. В наибольшем согласии с полученными термохимическими данными находится структура H — O — O — O — O — H. Расчет энергий связей в этом соединении показывает, что энергия центральной связи OO заключается в пределах 11—43 *ккал*, если остальные связи аналогичны соответствующим связям в молекуле перекиси водорода.

Государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
28.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Резницкий, К. Г. Хомяков, Л. И. Некрасов, И. И. Скороходов, Ж. физ. химии, 32, 87, 1958.
2. E. Ohara, J. Chem. Soc., Japan, 61, 569, 657, 1940.
3. R. A. Jones, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., 29, 1010, 1951.
4. M. A. P. Hogg, J. E. Spice, J. Chem. Soc., 3971, 1957.
5. J. A. Ghormley, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1862, 1957.
6. Л. И. Некрасов, Диссертация, МГУ, 1951.
7. Н. И. Кобозев, И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Е. И. Макарова, Ж. физ. химии, 31, 1843, 1957.

8. R. L. Livingston, J. A. Ghormley, H. Zeldes, J. Chem. Phys., 24, 483, 1956.
9. А. И. Горбанев, С. Д. Кайтмазов, А. М. Прохоров, А. Б. Ценципер, Ж. физ. химии, 31, 515, 1957.
10. K. H. Geib, Ergeln. exakt. Naturwiss., 15, 44, 1936.
11. Перекись водорода и перекисные соединения, Госхимиздат, 1951.
12. S. N. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., 23, 1364, 1955.
13. P. Smith, Chem. and Ind., 42, 1299, 1954.
14. Д. И. Менделеев, Основы химии, 6-ое изд., 1895, стр. 151.
15. А. Н. Бах, ЖРФХО, 29, 373, 1897.
16. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
17. A. D. Walsch, J. Chem. Soc., 331, 398, 1948.

ON THE HIGHER HYDROGEN PEROXIDE AND FROZEN RADICALS

II. SOME NOTES ON THE THERMOCHEMISTRY OF THE HIGHER PEROXIDE H_2O_4 AND THE RADICAL HO_2

I. I. Skorokhodov, L. I. Nekrasov, L. A. Reznitskiĭ, K. G. Khomyakov and *N. I. Kobozev (Moscow)*

Summary

In the present communication a more detailed discussion has been presented of the experimental material given in the previous paper concerning the determination of the heats of decomposition of the solid obtained on condensation of dissociated water vapors at —196°. The heat effect of the liquid phase decomposition of the compound H_2O_4 to O_2 and H_2O_2 has been shown to be equal to $\Delta H = -39$ kcal/mole. From the experimental values for the exothermal effect due to the first stage of decomposition of the condensate (up to —70° C), the heat of crystallization of the amorphous part of the condensate has been calculated. The value obtained was $\Delta H = -2.6$ kcal/mole which approaches the heat of melting of H_2O_2. For this reason it has been suggested that devitrification of the condensate is directly connected with the hydrogen peroxide present in it. From the heat of decomposition of the compound H_2O_4 to O_2 and H_2O_2 the heat of formation of H_2O_4 from the elementary substances ($\Delta H = -6$ kcal/mole) and the heat of combination of the radicals HO_2 to H_2O_4 ($\Delta H = -15$ kcal/mole H_2O_4) have been computed. The values obtained are in good agreement with other thermochemical data.

The thermochemical data obtained agree best with the structure H — O — O — O — O — H. Calculation of the bond energies in this compound shows that the energy of the central bond O — O lies within the limits 11—43 kcal, provided the other bonds are analogous to the corresponding bonds in the hydrogen peroxide molecule.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №9

О ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

X. ТАУТОМЕРИЯ АЦИЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ

Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени, Н. П. Зосимова и Ю. И. Померанцев

Из приложения закономерностей кислотно-основного равновесия амино-иминной таутомерии гетероциклических аминов вытекает возмож-ность воздействия на положение этого таутомерного равновесия пут изменения соотношения основностей двух ответственных за таутомери атомов азота — кольцевого и внекольцевого. Действительно, посколь существование гетероциклических аминов в амино- (I), а не иминофор (II) обусловлено, с этой точки зрения, значительно более высокими о новными свойствами внекольцевого иминного атома азота [1, 2], понижен основности этого атома должно приводить к смещению таутомерного ра новесия в сторону возрастания содержания иминных таутомерных форм (II

$$\text{N}{=}\text{C}{-}NH_2 \rightleftarrows \text{N(H)}{-}\text{C}{=}NH$$

(I) (II)

Наиболее простым методом, позволяющим осуществить такое измен ние, является замещение одного из атомов водорода аминогруппы н электроотрицательные группы типа кислотных остатков, «подкисляюще (ацидифицирующее) действие которых должно сказаться в первую оч редь на непосредственно с ними связанном внекольцевом атоме азота.

В предыдущих работах [2, 3] было показано, что, используя для ук занной цели такие сильные ацидифицирующие радикалы, как остатки бе золсульфо- и сульфаниловой кислот, удается настолько понизить осно ные свойства внекольцевого атома азота, что равновесие сдвигается practически полного преобладания аминоформы в самих аминах (2-амин производные тиазола, пиридина и др.) до аналогичного преобладан иминоформы в соответствующих бензолсульфон- и сульфаниламидах.

В связи с этими данными большой интерес представляло изучен таких соединений, в которых для указанной выше цели был бы использ ван более широкий круг ацидифицирующих заместителей, обладающ различной и постепенно изменяющейся степенью электроотрицательност Для этих соединений (при условии правильности всех выше развит представлений) можно было ожидать наличия в растворах одновремен двух таутомерных форм, причем при нарастании ацидифицирующей сп собности заместителей положение таутомерного равновесия должно был бы также закономерно изменяться от преобладания аминной к преобл данию иминной таутомерной формы.

В настоящей работе с этой точки зрения изучены ацилированные ам ны различных гетероциклов — пиридина, тиазола,* тиадиазола, хин лина, пиримидина, бензтиазола, акридина.

* Предварительные данные по ациламинам тиазола и пиридина были приведе нами также в статье [4]. Эти данные уточнены в настоящем сообщении.

В качестве ацидифицирующих заместителей были использованы кис-
отные остатки уксусной, бензойной, монохлоруксусной, дихлоруксусной,
рихлоруксусной, трифторуксусной, метансульфоновой и сульфаниловой
кислот, бензолсульфокислоты, азотной кислоты. Эти остатки при введе-
нии в аминогруппу гетероциклического амина образовывали соответствую-
щие амиды. Ориентировочные данные о ацидифицирующей способности
каждого заместителя могли быть получены при сопоставлении констант
диссоциации соответствующих кислот.

Строение исследуемых соединений, а также данные о соотношении тау-
омерных форм в их растворах, получены в работе с помощью инфракрас-
ных и ультрафиолетовых спектров поглощения. Для этой цели спектры
мидов сопоставлялись со спектрами их метильных производных, имею-
щих закрепленное амино- или иминостроение, а также рассматривались
арактеристические полосы в инфракрасных спектрах соединений.

Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры поглощения были получены на инфракрасном
пектрометре ИКС-11, ультрафиолетовые спектры — с помощью спектро-
отометра СФ-4. В качестве растворителей при съемке ультрафиолетовых
пектров использовались: вода, этиловый спирт (абсолютный), диоксан,
-гептан. Инфракрасные спектры в большинстве случаев были получены
ля веществ в кристаллическом состоянии (суспензии в вазелиновом мас-
е или полифторуглеводороде).

Большая часть ацилированных гетероциклических аминов для исследования была
интезирована путем взаимодействия хлорангидридов кислот с соответствующими
етероциклическими аминами в среде пиридина или бензола. Таким образом были
олучены: 2-хлорацетиламинопиридин, т. пл. 110° (разл.), найдено %: Cl 20,8, вы-
ислено %: Cl 20,8; 2-дихлорацетиламинопиридин, т. пл. 69—70,5°, найдено %:
l 34,5, вычислено %: Cl 34,6; 2-трихлорацетиламинопиридин, т. пл. 84—85°, найде-
о %: Cl 44,4, вычислено %: Cl 44,6; 2-метансульфонаминопиридин, т. пл. 204—206°,
айдено %: C 42,4; H 4,7, вычислено %: C 42,0; H 5,1; 2-бензолсульфонаминопиридин,
. пл. 171°; 4 — трихлорацетиламинопиридин, т. пл. 161—162°, найдено %: Cl 45,0,
ычислено %: Cl 44,6; 4-бензолсульфонаминопиридин, т. пл. 285—286°; 2-дихлораце-
иламинотиазол, т. пл. 180—180,5°, найдено %: Cl 33,9, вычислено %: Cl 33,6; 2-три-
лорацетиламинотиазол, т. пл. 194—195°, найдено %: Cl 43,5, вычислено %: Cl 43,4;
-бензолсульфонаминотиазол, т. пл. 170; 2-дихлорацетиламинотиадиазол, т. пл. 169—
70°; 2-трихлорацетиламинотиадиазол, т. пл. 202—203 , найдено %: Cl 42,4, вычис-
ено %: Cl 43,0; 2-бензолсульфонаминотиадиазол, т. пл. 188—190 ; 2-дихлораце-
иламинопиримидин, т. пл. 190—192°, найдено %: Cl 34,5, вычислено %: Cl 34,4;
трихлорацетиламинопиримидин, т. пл. 93°; 2-бензолсульфонаминопиримидин,
. пл. 226—227, 2-дихлорацетиламинохинолин, т. пл. 148—150°; 2-трихлорацетилами-
охинолин, т. пл. 109—110°; 2-бензолсульфонаминохинолин, т. пл. 171—172°, найде-
о %: C 63,4; H 4,27, вычислено %: C 63,4, H 4,23; 2-дихлорацетиламинобензтиазол,
. пл. 188—190°, найдено %: Cl 27,4, вычислено %: Cl 27,2; 2-трихлорацетиламинобенз-
иазол, т. пл. 194—195°, найдено %: Cl 36,8, вычислено %: Cl 36,1; 2-бензолсульфон-
минобензтиазол, т. пл. 278—280°, найдено %: C 53,7, H 3,68, вычислено %: C 53,8,
3,45.

При взаимодействии соответствующего амина с ангидридом кислоты были полу-
ены: 2-ацетиламинопиридин, т. пл. 71°; 4-ацетиламинопиридин, т. пл. 150°; 2-ацетил-
минотиазол, т. пл. 202—203°; 2-ацетиламинопиримидин, т. пл. 146—146,5°; 2-ацетил-
минотиадиазол, т. пл. 271—272°; 2-ацетиламинохинолин, т. пл. 125—126°; 2-ацетил-
минобензтиазол, т. пл. 187—188°; 2-трифторацетиламинопиридин, т. пл. 98—101°,
айдено %: C 44,0; H 2,49, вычислено %: C 44,2, H 2,63; 2-трифторацетиламинотиазол,
. пл. 156—157°, найдено %: C 30,3; H 1,59, вычислено %: C 30,6; H 1,53.

При нитровании соответствующих аминов концентрированной азотной кислотой
огласно [5] были синтезированы 2-нитраминопиридин, т. пл. 184° и 2-нитроамино-
иазол, т. пл. 180° (разл.).

Модельные соединения с закрепленным строением — N-метил-2(4)-ацилимины
ыли получены путем метилирования соответствующих ациламинов диметилсульфатом
щелочной среде; 2-метилациламины — конденсацией соответствующих 2-метиламинов
хлорангидридами кислот.

Так были синтезированы: N-метил-2-дихлорацетилпиридонимин, т. пл. 91—92°;
-метил-2-трихлорацетилпиридонимин, т. пл. 119—120°; N-метил-2-бензосульфонпи-
идонимин, т. пл. 153—154; N-метил-2-сульфанилпиридонимин, т. пл. 225°; N-метил-
итропиридонимин, т. пл. 157,5—158,5°; N-метилметансульфонпиридонимин, т. пл.

146—147°; N-метил-4-трихлорацетилпиридонимин, т. пл. 191—192°; N-метил-4-бензолсульфонпиридонимин, т. пл. 186—188°; N-метил-2-дихлорацетилиминотиазолин, т. пл. 123,5—125°; N-метил-2-трихлорацетилиминотиазолин, т. пл. 113—114; N-метил-2-бензолсульфониминотиазолин, т. пл. 180—181°; N-метил-2-метансульфониминотиазолин, т. пл. 148—150°; N-метил-2-трихлорацетилиминотиадиазолин, т. пл. 83—86°; N-метил-2-бензолсульфониминотиадиазолин, т. пл. 151—153; N-метил-2-трихлорацетилиминопиримидин, т. пл. 176—177°; N-метил-2-бензолсульфониминопиримидин, т. пл. 226—227°; N-метил-2-трихлорацетилхинолонимин, т. пл. 202—203°; N-метил-2-бензолсульфонхинолонимин, т. пл. 183—186°; N-метил-2-ацетилиминобензтиазолин, т. пл. 123—125°; N-метил-2-дихлорацетилиминобензтиазолин, т. пл. 144—146°; N-метил-2-трихлорацетилиминобензтиазолин, т. пл. 195—197; N-метил-2-бензолсульфониминобензтиазолин, т. пл. 158—159°; 2-метилбензолсульфонаминопиридин, т. пл. 66—67°; 2-метилсульфаниламинопиридин, т. пл. 86,5-87,5°; 2-метилбензолсульфонаминотиазол, т. пл. 80—81°; 2-метилбензосульфонаминопиримидин, т. пл. 96—98° и др.

Обсуждение результатов

Из данных инфракрасных и ультрафиолетовых спектров исследуемых соединений следует, что действительно в зависимости от ацидифицирующей способности кислотных остатков гетероциклические амиды существуют не только в амино-, но и в иминоформе или в виде смеси двух таутомерных форм.

В кристаллическом состоянии ацетилированные и бензоилированные амины всех исследованных гетероциклов в инфракрасных спектрах обладают характерной полосой амидной карбонильной группы (1660-1680 $см^{-1}$) и являются, следовательно, амидами. Такая же картина наблюдается и в спектрах монохлор- и дихлорацетиламинов, причем здесь частота полосы C=O возрастает до 1690—1720 $см^{-1}$ в связи с индукционным влиянием электроотрицательных атомов хлора (рис. 1, 2).

Очевидно, перечисленные заместители обладают недостаточной электроотрицательностью, чтобы изменить соотношение основных свойств атомов азота до такой степени, которая необходима для устойчивости иминоформ, а не аминоформ (по крайней мере — для веществ, находящихся в кристаллическом состоянии).

Положение меняется при использовании заместителей с более высокими ацидифицирующими свойствами. Так, 2-трихлорацетиламины тиазола, тиадиазола, бензтиазола и 9-трихлорацетиламиноакридин в отличие от соответствующих дихлорацетиламинов, оказываются в кристаллическом состоянии уже не амидами, а имидами, показывая в инфракрасных спектрах карбонильную полосу при 1616—1640 $см^{-1}$, свидетельствующую о наличии сопряжения карбонильной группы с двойной связью C=N в имидной структуре. Действительно, именно эта полоса характеризует область карбонильного поглощения в модельных соединениях с закрепленным иминостроением (N-метил-2-ацилимины), где такое сопряжение имеется (рис. 1, 2).

Однако в трихлорацетиламинах пиридина, пиримидина, хинолина по-прежнему сохраняется амидное строение — в инфракрасных спектрах этих соединений полосы C=O наблюдаются при 1710—1735 $см^{-1}$, будучи еще сильнее смещены в сторону больших частот (по сравнению с отмеченными выше амидными полосами) благодаря усилению индукционного действия при увеличении числа атомов хлора в молекуле.

Лишь введение следующего по силе ацидифицирующего заместителя — остатка трифторуксусной кислоты вызывает и в ряду этих гетероциклов переход соединений в иминоформу. Так, 2-трифторацетиламинопиридин имеет карбонильную полосу уже при 1643 $см^{-1}$.

Более сильные по своей ацидифицирующей способности остатки сульфокислот или азотной кислоты вызывают для всех без исключения гетероциклов переход ациламинов в иминную форму.

Бензолсульфонамиды и сульфаниламиды, рассматривавшиеся нами для некоторых рядов ранее [2, 3], а также метансульфонамиды в криста

нах обладают в инфракрасных спектрах полосой, характерной для иминной группировки N—C = N—SO_2—(940—990 $см^{-1}$) и не показывают полос, характеризующих аминоконфигурацию N=C—N—SO_2—(850—890 $см^{-1}$) (рис. 3).

Аналогично этому в спектрах нитраминов присутствуют полосы, характерные для закрепленных N-метил-нитроиминов (1625, 1542 $см^{-1}$ в

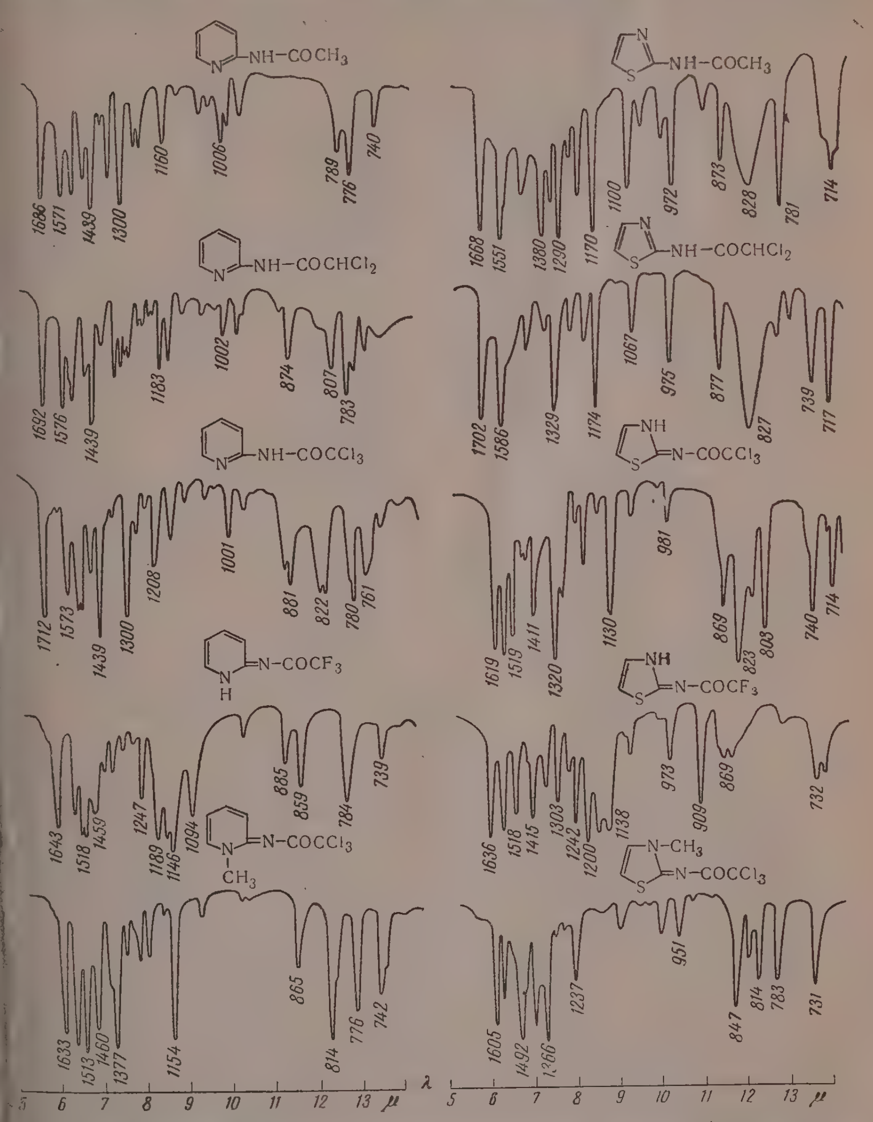


Рис. 1. Инфракрасные спектры некоторых 2-ациламинов пиридина и тиазола (все в кристаллическом состоянии)

нитрамине пиридина; 1613, 1537 $см^{-1}$ в N-метил-2-нитропиридонимине) отсутствуют полосы, характерные для амидных структур (1581 $см^{-1}$ в метилнитрамине пиридина).

Таким образом, увеличение ацидифицирующей способности заместителя при аминогруппе до какого-то уровня (отличного для разных гетеро-

циклов) приводит к обязательному переходу от амино- к иминостроению гетероциклических ациламинов в кристаллическом состоянии.

Значительно более детальное различие в действии заместителей проявляется при изучении спектров соединений в растворах. В связи с экспериментальными трудностями исследования растворов с помощью инфракрасных спектров основные данные были получены при использовании ультрафиолетовых спектров. При этом для таких соединений как ацетил-,

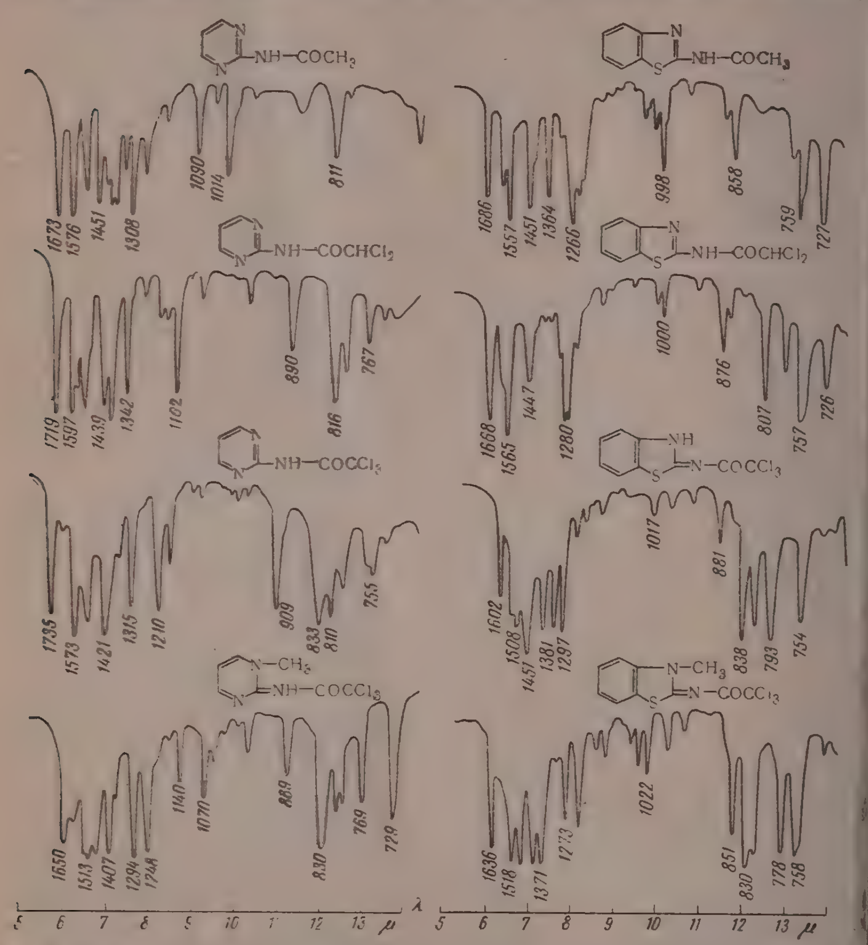
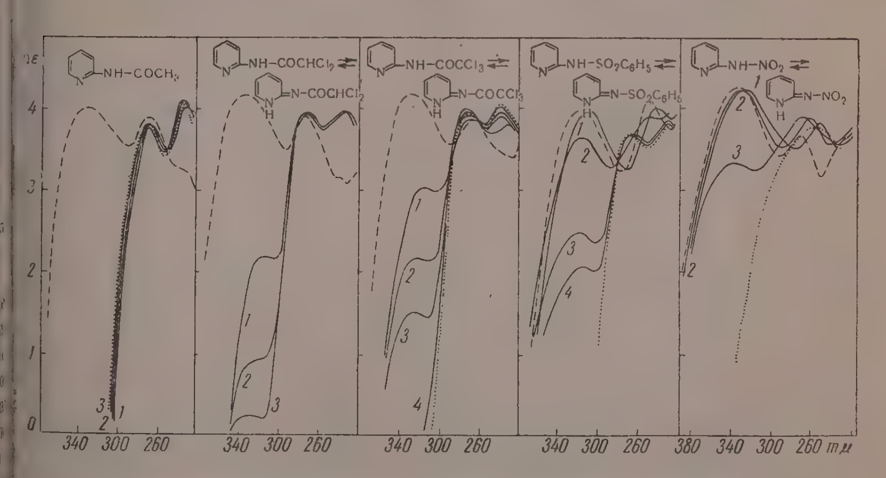


Рис. 2. Инфракрасные спектры некоторых 2-ациламинов пиримидина и бензтиазол (все в кристаллическом состоянии)

бензоил- и монохлорацетиламины в разных растворителях ультрафиоле товые спектры практически совпадают со спектрами соответствующи закрепленных метилациаламинов (рис. 4—6) и не зависят от природы рас творителя (в пределах использованных нами). Это свидетельствует о аминостроении данных соединений в растворах (аналогично тому, ка это наблюдалось для них в кристаллическом состоянии), хотя не исклк чена возможность содержания в растворе имидных таутомерных форм такой концентрации (меньше 10^{-4}— 10^{-5} моля на моль), которая лежи за пределами чувствительности использованного спектрального метод

Дихлорацетиламины в растворах ведут себя иначе. Хотя их ультр фиолетовые спектры в общем аналогичны спектрам модельных вещест

ис. 3. Инфракрасные спектры 2-бензолсульфонамидов пиридина и пиримидина и их метильных производных (все в кристаллическом состоянии)



ис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-ациламинов пиридина (*1* — в воде; — в спирте; *3* — в диоксане; *4* — в *н*-гептане) и их метильных производных с фиксированным строением (——— N-метил-2-ацилпиридониминов, ... 2-метилациламинопиридинов)

имеющих закрепленное аминостроение, однако в длинноволновой области (300—325 $m\mu$) в спектрах появляется дополнительное поглощение в виде выступа на кривой или отдельной полосы с максимумом, причем это поглощение обнаруживается в той области длин волн, где находится главная полоса поглощения модельных N-метилацилиминов. Это поглощение по интенсивности значительно слабее, чем поглощение соответствующих N-метилацилиминов, и сильно зависит от растворителя — интенсивнее всего в водных, слабее в спиртовых, еще слабее в диоксановых, совсем не проявляется в гептановых растворах.

Эти данные несомненно указывают на наличие в растворах исследуемых соединений небольших количеств иминных таутомерных форм, причем из спектров следует, что количество иминоформы растет с полярность растворителя и зависит от природы гетероцикла (максимально в 2-дихлорацетиламинотиадиазоле и падает в ряду гетероциклов: тиадиазол, бензтиазол, тиазол, хинолин, пиридин; в 2-дихлорацетиламинопиримидине иминоформа вообще не обнаруживается).

Таким образом, гетероциклические дихлорацетиламины представляют собой соединения, существующие в растворах в виде смеси двух таутомерных форм, причем равновесие этих форм сдвинуто в сторону преобладания аминоформы.

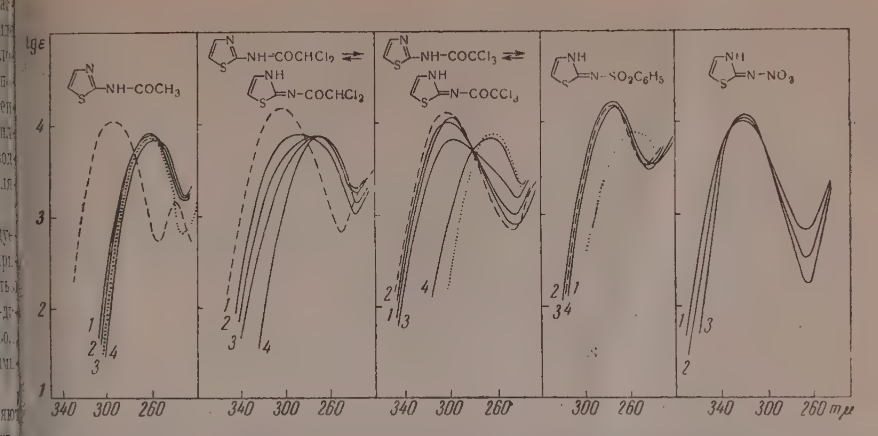
Равновесие значительно смещается в сторону увеличения содержания иминоформы при переходе к трихлорацетильным производным.

2-трихлорацетиламинопиридин в диоксане и особенно в спирте и воде (рис. 4) показывает заметное содержание иминной таутомерной формы (появляется полоса поглощения при 315—325 $m\mu$, аналогичная полосе N-метил-2-трихлорацетилпиридонимина). Следы иминоформы (порядка 10^{-5} моля на моль) удается обнаружить и в гептановом растворе. 2-трихлорацетиламинотиазол в спиртовых и водных растворах существует почти полностью в иминной таутомерной форме (полоса в спектре при 305 $m\mu$), в диоксановом растворе содержит примерно равные количества аминной и иминной форм, наконец, в растворе в гептане обнаруживается несколько процентов иминной таутомерной формы (рис. 5). В диоксановых растворах, где обе формы присутствуют примерно в равных количествах, создаются благоприятные условия для наблюдения двух таутомерных форм с помощью инфракрасных спектров. Действительно, в инфракрасных спектрах этих растворов обнаруживаются сразу две карбонильных полосы — при 1630 и 1712 cm^{-1}, отвечающие иминной и аминной таутомерным формам.

В трихлорацетиламинах других гетероциклов наблюдается аналогичная картина, причем, как и в случае дихлорацетильных производных, содержание иминоформы нарастает в ряду: производные пиридина, хинолина, акридина, тиазола, бензтиазола, тиадиазола. В растворах 2-трихлорацетиламинопиримидина иминоформа по спектрам не обнаруживается (рис. 6).

Соединения, в которых тенденция к переходу в иминоформу должна быть выражена еще сильнее — сульфонамиды, поглощают в ультрафиолетовой области в водных растворах совершенно аналогично закрепленным имидным формам (N-метилсульфонимиды) и таким образом существуют в этих условиях почти полностью в форме иминов. Это не относится в полной мере лишь к 2-бензолсульфонамиду и 2-сульфаниламиду пиримидина (рис. 6), для которых кривая поглощения содержит полосы, отвечающие как амидной, так и имидной таутомерным формам и для которых, следовательно, содержание амидной формы в растворе еще велико, хотя в кристаллах вещества существуют уже в форме имидов.

В других растворителях сульфонамиды в зависимости от природы гетероцикла показывают более различающиеся результаты. Так спектры сульфонамидов пиримидина в диоксане и спирте указывают на весьма малое содержание имидной таутомерной формы: производные 2-



ис. 5. Ультрафиолетовые спектры поглощения 2-ациламинов тиазола (*1* — в воде; — в спирте; *3* — в диоксане; *4* — в *н*-гептане) и их метильных производных с фиксированным строением (———N-метил - 2-ацилиминотиазолинов, ...2-метилациламинотиазолов)

с. 6. Ультрафиолетовые спектры поглощения некоторых 2-ациламинов пиримидина — в воде; *2* — в спирте; *3* — в диоксане; *4* — в *н*-гептане) и их метильных производных с фиксированным строением (———N - метил-2-ацилпиримидониминов, ...2-метилациламинопиримидинов)

4-аминопиридина показывают в спирте относительно небольшое, а в диоксане и гептане — преобладающее содержание амидной таутомерной формы; в 2 - бензолсульфонамидохинолине в диоксановых и гептановых растворах аминоформы уже сравнительно мало; наконец, сульфонамиды тиазола, бензтиазола, акридина, тиадиазола не только в воде, но и в других растворителях не показывают (в пределах чувствительности спектрального метода) каких-либо количеств амидной таутомерной формы и являются имидами.

Остатки сульфокислот по своей способности вызывать переход в иминоформу располагаются в следующий ряд: остаток метансульфокислоты, сульфаниловой кислоты, бензолсульфокислоты. Как известно, в этом же порядке растут и константы диссоциации этих кислот.

Наибольшим ацидифицирующим действием из всех использованных в работе радикалов должен обладать остаток азотной кислоты — группа NO_2. В полном согласии с этим 2-нитраминопиридин в водных и спиртовых растворах имеет иминостроение (полосы при 340—345 мμ в ультрафиолетовых спектрах), в диоксановом растворе обнаруживает некоторое содержание аминоформы, в гептане вещество оказалось совершенно нерастворимым. 2-нитраминотиазол во всех растворителях сохраняет иминостроение и, следовательно, во всех условиях является 2-нитроиминотиазолином (рис. 4, 5).

Проведенное качественное рассмотрение спектров показывает, таким образом, что, имея различные по ацидифицирующей способности остатки, можно как бы воздействовать на положение таутомерного равновесия, получая производные, имеющие одно или другое таутомерное строение или существующие в растворах в виде равновесной смеси двух таутомерных форм.

На основании ультрафиолетовых спектров нами было определено равновесное содержание аминных и иминных таутомерных форм ряда указанных выше соединений в растворах и по этим данным рассчитаны константы таутомерного равновесия.

При этих расчетах было сделано допущение, что характерные для аминных и иминных таутомерных форм полосы поглощения по интенсивности равны соответствующим полосам использованных нами модельных соединений, в которых то или иное строение фиксировалось путем замещения атома водорода на метильную группу. Правомочность этого допущения следовала из того, что в тех случаях, когда вещество практически нацело существовало лишь в одной таутомерной форме (отсутствие влияния растворителя на интенсивность полос поглощения), кривая поглощения совпадала с кривой соответствующего модельного соединения.

Так кривые бензолсульфонамидов тиазола, тиадиазола, бензтиазола совпадали со спектрами соответствующих N-метилацилиминов, а кривые для 2-ацетиламинопиридина или 2-ацетиламинотиазола — с кривыми соответствующих 2-метилацетиламинопроизводных.

Полученные расчетные данные приведены в табл. 1. Из данных таблицы следует, что для смещения таутомерного равновесия в сторону устойчивости иминоформы от вводимой ацильной группы требуется высокая ацидифицирующая способность, причем минимальное значение этой ацидифицирующей способности различно для разных гетероциклических аминов. Переход в иминоформу протекает труднее всего в производных 2-аминопиримидина, легче всего — в производных 2-аминотиадиазола; остальные соединения занимают промежуточное положение и располагаются при этом в следующем порядке: производные 4-аминопиридина, 2-аминопиридина, 2-аминохинолина, 9-аминоакридина, 2-аминотиазола, 2-аминобензтиазола.

Растворители по способности оказывать влияние на положение амино-иминного таутомерного равновесия располагаются в ряд: гептан, диоксан, спирт, вода, в котором каждый последующий член обладает более сильн

Таблица 1

Равновесное содержание аминоформы и константы таутомерного равновесия гетероциклических ациламинов в растворах

Вещество	R	Растворитель							
		вода		спирт		диоксан		гептан	
		амин, %	K*	амин, %	K*	амин, %	K*	амин, %	K*
N —NH—R	$COCHCl_2$	98,69	0,0132	99,97	0,00033	99,98	0,00016	~100	—
	$COCCl_3$	89,89	0,112	99,39	0,00614	99,78	0,00216	99,997	0,00003
	$SO_2C_6H_4NH_2$	10,65	8,37	81,01	0,234	98,76	0,0125	—	—
	SO_2CH_3	13,2	6,57	78,9	0,267	98,0	0,0202	99,25	0,0075
	$SO_2C_6H_5$	1,5	65,6	52,7	0,896	95,8	0,044	99,0	0,01
	NO_2	—	—	38,4	1,603	85,4	0,171	—	—
NH—R N	$COCCl_3$	96,61	0,0351	99,91	0,00094	—	—	—	—
	$SO_2C_6H_5$	2,1	46,6	43,1	1,32	96,43	0,371	—	—
N —NH—R	$COCCl_3$	76,0	0,315	92,8	0,077	96,3	0,0381	99,24	0,0077
	$SO_2C_6H_5$	~0	—	6,2	15,13	32,4	2,086	—	—
N S —NH—R	$COCHCl_2$	67,4	0,485	84,0	0,19	93,0	0,075	~100	—
	$COCCl_3$	—	—	17,2	4,82	37,6	1,65	96,9	0,032
N S —NH—R	$COCHCl_2$	—	—	79,4	0,265	91,4	0,094	—	—
	$COCCl_3$	—	—	10,7	8,34	34,1	1,93	93,4	0,071
N N S —NH—R	$COCHCl_2$	39,3	1,543	69,6	0,437	83,7	0,194	—	—
	$COCCl_3$	~0	—	0	—	14,0	6,14	83,6	0,196

$$* K = \frac{\text{\% иминоформы}}{\text{\% аминоформы}}.$$

пособностью смещать равновесие в сторону иминной таутомерной формы. тот ряд совпадает с рядом растворителей, расположенных в порядке меньшения энолизирующей способности. Таким образом, по характеру заимодействия с растворителем иминоформа аналогична кетонной, а миноформа — энольной форме в кетоэнольном равновесии.

В кристаллическом состоянии вещества, по-видимому, обычно существуют лишь в виде одной таутомерной формы — аминной для соединеий с ацильными остатками со сравнительно невысокой и средней ацидифицирующей способностью и иминной — для соединений с остатками высокой цидифицирующей способности.

Таким образом, в общем случае при кристаллизации вещество приниает лишь одну более выгодную в данных условиях таутомерную форму, ричем условия, определяющие выгодность этой формы, соответствуют

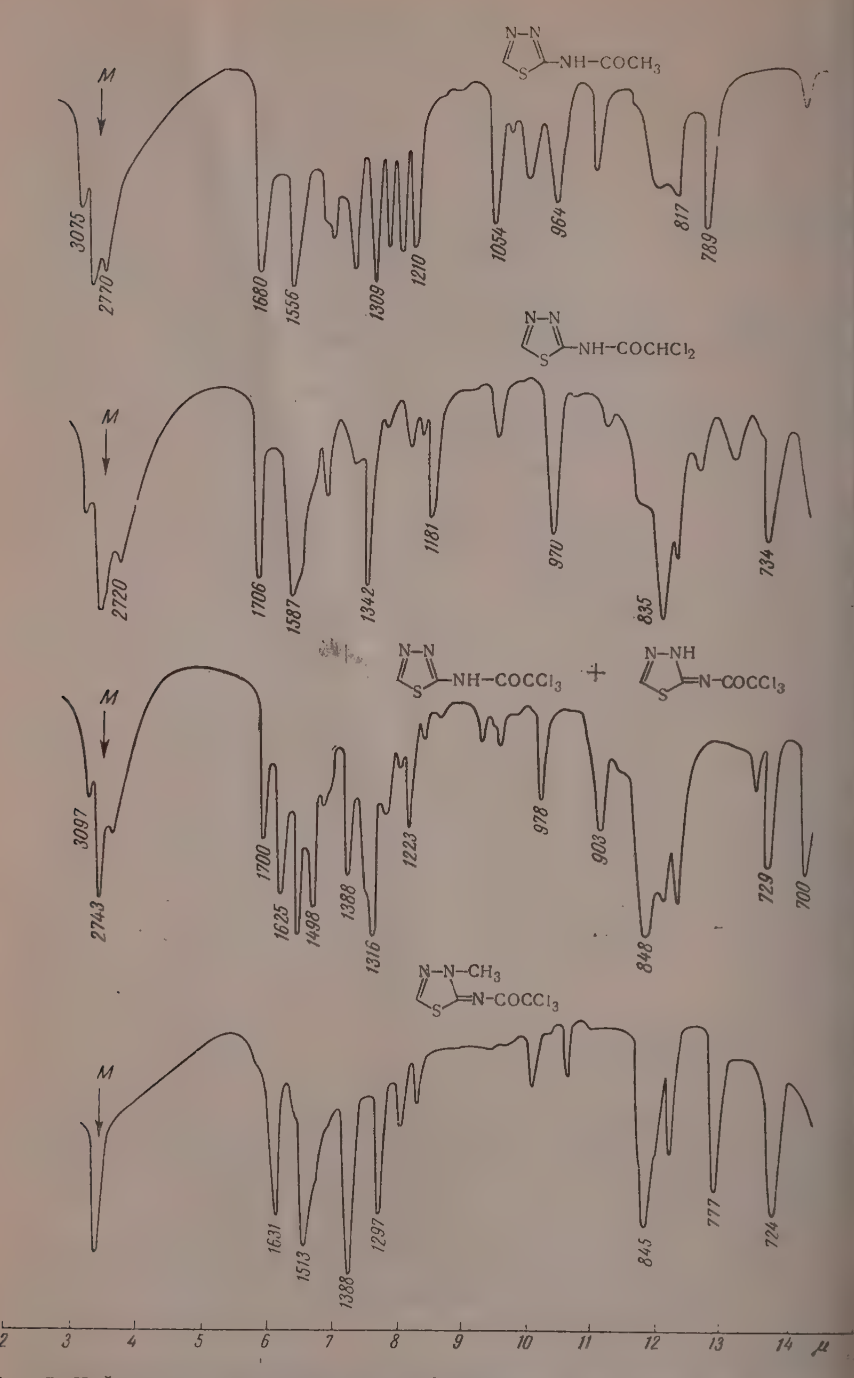


Рис. 7. Инфракрасные спектры некоторых 2-ациламинов тиадиазола (все в кристаллическом состоянии)

ловиям, существующим в сильно полярном растворителе, например, воде. йствительно, обычно наблюдается следующая закономерность — таумерная форма, которая содержится в водном растворе в большем количстве, становится единственной формой в кристаллах (независимо от го, из какого растворителя производится кристаллизация).

Однако для одного из исследованных веществ —2-трихлорацетиламиноадиазола — данные инфракрасных спектров указывают на наличие в ществе в кристаллическом состоянии сразу двух таутомерных форм. спектре содержатся две полосы в области карбонильного поглощения—

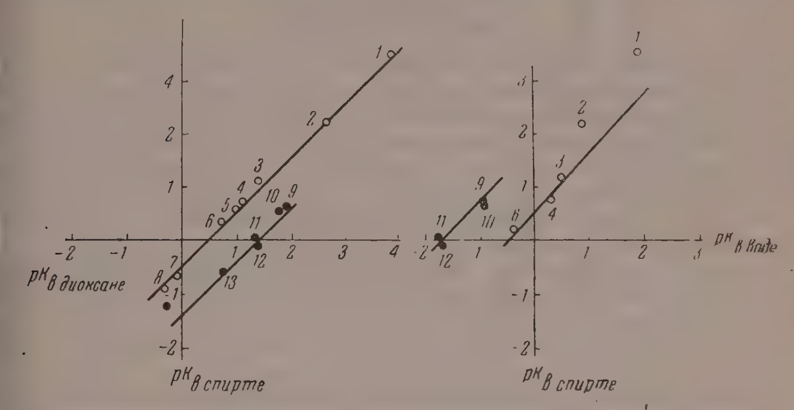


Рис. 8. Зависимость между pK_s в двух растворителях в системах: спирт — диоксан и спирт — вода; *1*—2-дихлорацетиламинопиридин; *2*—2-трихлорацетиламинопиридин; *3*—2-трихлорацетиламинохинолин; *4*—2-дихлорацетиламинотиазол; *5*—2-дихлорацетиламинобензтиазол; *6*—2-дихлорацетиламинотиадиазол; *7*—2-трихлорацетиламинотиазол; *8*—2-трихлорацетиламинобензтиазол; *9*—2-сульфаниламидопиридин; *10*—2-метансульфонамидопиридин; *11*—2-бензолсульфонамидопиридин; *12*—4-бензолсульфонамидопиридин; *13*—2-нитраминопиридин; *14*—2-бензолосульфонамидохинолин

идная при 1699 $см^{-1}$ и имидная (большей интенсивности) при 1625 $см^{-1}$; кие полосы, как 1388, 1297, 848, 729 $см^{-1}$ аналогичны соответствующим лосам в N-метил-2-трихлорацетилиминотиадиазолине (т. е. в молекуле инной структуры). С другой стороны, в спектре есть полосы, наблюдаюиеся и для типичного амида — 2-дихлорацетиламинотиадиазола (1552, 16, 978, 903, 700 $см^{-1}$) (рис. 7). Следует отметить, что 2-трихлорацетилинотиадиазол (как и ряд других трихлорацетиламинов) относится к таким единениям, которые являются как бы пограничными — предшествующие соединения (с менее сильными ацидифицирующими заместителями) еют в кристаллах аминостроение, идущие после них (с более ацидифирующими заместителями)—иминостроение. В связи с этим можно едположить, что в трихлорацетиламине тиадиазола (а возможно, и угих гетероциклов) в условиях кристаллического состояния обе таутоо́рные формы оказываются энергетически весьма близкими.

Поэтому возможно, что в этом случае упаковка в кристаллической ейке не одинаковых, а разных, но близких по энергии молекул, станотся более выгодной, причем эта структура может быть стабилизована выми возможностями образования при этом межмолекулярных вододных связей, которые, судя по спектрам, осуществляются между молелами ациламинов.

Полученные данные свидетельствуют о правильности рассмотренных начале статьи положений о кислотно-основном характере амино-—иминых таутомерных равновесий.

Этот вывод подтверждается и количественными сопоставлениями. Есл значения обратных логарифмов найденных нами констант таутомерног равновесия в разных растворителях (pK_s) нанести на график, на ося координат которого отложены значения pK_s в двух растворителях, т точки для разных веществ разбиваются на две группы: хлорацетиламино и сульфонамидов и нитрамина пиридина.

Точки, относящиеся к каждой из групп, хорошо укладываются на одну характерную для этой группы прямую, расположенную под углом 45 к оси абсцисс и, следовательно, отвечающую уравнению (рис. 8)

$$pK_{s_1} = pK_{s_2} + \text{const}. \quad (1)$$

Наличие такой линейной зависимости между константами таутомер ного равновесия в двух растворителях, как это было показано М. И. Ка бачником [6] в приложении к кетоэнольным равновесиям, указывает н подчинение исследуемых таутомерных систем правилу Бренстеда—Измаi лова, а следовательно, общим соотношениям, определяющим кислотнс основные равновесия.

Согласно [7], соотношение Бренстеда [8] выполняется лишь для кис лот одного химического типа.

Очевидно, две группы, на которые разбиваются исследованные нам соединения, соответствуют по своим кислотным характеристикам дву химическим типам.

Одна группа соединений отличается от другой величиной константы уравнении (I).

Физический смысл этой константы раскрывается при следующем рас смотрении.

Как известно [6, 9], для протолитических таутомерных равновеси

$$K_{Ts} = K_t \frac{f_1}{f_2},$$

где K_{Ts} — константа таутомерного равновесия в данном растворителе K_t — термодинамическая константа таутомерного равновесия (для веще ства в стандартном состоянии); f_1 и f_2 — коэффициенты активности тауто мерных форм в данном растворителе.

Выразив отсюда K_t и подставив его значение в выражение изменени свободной энергии при таутомерном превращении, получим:

$$\Delta F = -RT \ln K_{Ts} - RT \ln \frac{f_2}{f_1}.$$

Первый член этого соотношения отвечает всему изменению свободно энергии при таутомерном превращении в данном растворителе, второй— той доле изменения, которая обусловлена лишь влиянием растворител (изменение при переходе от стандартного термодинамического состояни к данному растворителю). Обозначим второй член через ΔF_s и, перейд к десятичным логарифмам, получим для двух растворителей S_1 и S_2

$$\Delta F = 2{,}3RT\, pK_{Ts_1} + \Delta F_{s_1}, \quad \Delta F = 2{,}3RT\, pK_{Ts_2} + \Delta F_{s_2},$$

откуда

$$pK_{Ts_1} = pK_{Ts_2} + \frac{\Delta F_{s_2} - \Delta F_{s_1}}{2{,}3RT}. \quad (2)$$

При условии $\frac{\Delta F_{s_2} - \Delta F_{s_1}}{2{,}3 \cdot RT} = \text{const}$ уравнение (2) тождественно с уравне нием (1).

Таким образом, свободный член в уравнении (1) характеризует изме нение свободной энергии таутомерного превращения при переходе от о ного растворителя к другому и химическая однотипность соединени определяется постоянством $\Delta F_{s_2} - \Delta F_{s_1}$.

Очевидно, что исследованные две группы ациламинов отличаются дру

друга величиной $\Delta F_{s_2} - \Delta F_{s_1}$, что является следствием различий в [х]арактере взаимодействия соединений этих групп с растворителями.

Возможно, что это связано с разницей групп по кислотности—хлор[аце]тиламины — слабые кислоты, сульфонамиды и нитрамин — довольно [си]льные кислоты.

В пределах одной группы $\Delta F_{s_2} - \Delta F_{s_1}$ постоянно (для данной пары [ра]створителей) и легко может быть вычислено из графиков.

Полученные значения $\Delta F_{s_2} - \Delta F_{s_1}$ для хлорацетильных производных [ра]вны: 0,8 *ккал/моль* — при переходе от диоксановых к спиртовым раство[ра]м и 0,73 *ккал/моль* — при переходе от спиртовых к водным растворам; [дл]я сульфонамидов и нитрамина пиридина — 1,8 *ккал/моль* для перехода [ди]оксан — спирт и 2,3 *ккал/моль* для перехода спирт — вода.

Выводы

1. С помощью инфракрасных и ультрафиолетовых спектров изучено [стр]оение и таутомерия ацилированных гетероциклических аминов.

2. При рассмотрении полученных данных подтверждена правильность [сд]еланного предположения о возможности смещения амино-иминного [та]утомерного равновесия путем введения в аминогруппу гетероцикли[чес]ких аминов электроотрицательных заместителей.

3. Изучено влияние ацидифицирующего действия заместителей, при[ро]ды гетероцикла, а также растворителей на положение таутомерного [ра]вновесия в этом ряду соединений и показано, что в зависимости от ука[за]нных факторов ациламины могут иметь как амино-, так и иминостроение и существовать в виде смеси таутомерных форм.

4. Показано, что амино-иминная таутомерия гетероциклических ацил[ам]инов как качественно, так и количественно подчиняется основным [за]кономерностям кислотно-основных равновесий.

Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе

Поступила 21.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

[1.] Ю. Н. Шейнкер, В. В. Кушкин, И. Я. Постовский. Ж. физ. химии, 31, 214, 1957.
[2.] Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, Н. М. Воронина, В. В. Кушкин, Ж. физ. химии, 31, 1745, 1957.
[3.] Ю. Н. Шейнкер, И. К. Кузнецова. Ж. физ. химии, 31, 2656, 1957.
[4.] Ю. Н. Шейнкер, Докл. АН СССР, 113, № 15, 1080, 1957.
[5.] А. Е. Чичибабин, Б. А. Разорёнов. ЖРФХО, 47, 1286, 1915.
[6.] М. И. Кабачник, Докл. АН СССР, 83, 407, 1952.
[7.] Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 24, 321, 1950.
[8.] J. N. Brönsted. Z. Phys. Chem., A 169, 32, 1934.
[9.] М. И. Кабачник. Успехи химии, 25, 137, 1956.

THE TAUTOMERISM OF SOME HETEROCYCLIC DERIVATIVES

X. TAUTOMERISM OF ACYLATED HETEROCYCLIC AMINES

[Yu]. N. Sheinker, E. M. Peresleny, N. P. Zosimova and *Yu. I. Pomerantsev*

(Moscow)

Summary

The structure and tautomerism of acylated heterocyclic amines have been studied [wi]th the aid of the infrared and ultraviolet spectra.

Examination of the data obtained has confirmed the assumption as to the possibi[lit]y of shifting the amino-imino tautomeric equilibrium by incorporating into the amino [gr]oup of the heterocyclic amines electronegative substituents.

The influence of the acidifying action of the substituents, of the nature of the hete[ro]cycle and also of the solvents on the tautomeric equilibrium in this series of compounds [ha]s been investigated and it has been shown that depending upon the above factors acylamines may have either amino or imino structures or may exist as a mixture of both tau[to]meric forms.

The amino-imino equilibrium of heterocyclic acylamines has been shown to obey [bo]th qualitatively and quantitatively the basic relationships of acid-base equilibrium.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

КОЛЕБАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ, КАК СЛЕДСТВИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ АППАРАТУРЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Я. А. Калашников

В настоящее время для исследований при высоких температурах весьма часто применяются установки с внутренним нагревом (нагревательный элемент помещен внутри корпуса аппаратуры). В подавляющем большинстве нагревательным элементом является электрическая печь сопротивления, которая представляет собой металлическую спираль (проволочную или ленточную), закрепленную на каком-либо каркасе из жаростойкого материала.

Наша установка (рис. 1) состояла из стального полого цилиндра длиной 450 *мм* и с внутренним диаметром 20 *мм*. Электрическая печь представляла собой тонкостенную трубку из стали диаметром 8 *мм* с намотанной на нее проволокой из нихрома. Между трубкой и проволокой была проложена слюда. Печь обмазывалась белой глиной для предотвращения замыкания витков проволоки и вставлялась внутрь толстостенной кварцевой трубки. Зазор между печью и трубкой из кварца был около 1 *мм*. Длина печи составляла примерно 240 *мм*. Кварцевая трубка в свою очередь вставлялась внутрь стального сосуда с зазором между стенками около 0,2 *мм*. Мощность тока нагрева регулировалась автотрансформатором.

Измерение температуры осуществлялось термопарой хромель-алюмель, спай которой находился в середине печи. Установка заполнялась различными газами при разных давлениях, и затем производился нагрев.

Опыты с азотом и аргоном в широком диапазоне давлений: от 1 до 1500 *кг/см*^{2} дали обычный результат. При включении тока температура монотонно поднималась, пока не устанавливалась на определенном значении, соответствующем данной величине мощности тока нагрева.

Совершенно иная картина наблюдалась в среде водорода при давлении около 1 *кг/см*^{2}. При увеличении мощности тока нагрева температура резко повышалась, а затем, достигнув определенной максимальной величины, падала до постоянного устойчивого значения.

Характерно, что для каждой температуры, а значит, для каждого определенного изменения мощности тока нагрева (при неизменной конструкции печи) температурный скачок также имеет определенное значение. В качестве примера ниже представлены данные опыта при давлении водорода внутри установки, равном 1,14 *кг/см*^{2} (рис. 2).

При увеличении давления эффект скачка температуры уменьшается. Так, для одинакового увеличения мощности тока нагрева (от 106 до 456 W) его значения равны при 1,14 *кг/см*^{2} — 136° С, при 2,5 *кг/см*^{2} — 72° С, при 4,1 *кг/см*^{2} — 33° С; при 10 *кг/см*^{2} и выше — никакого максимума температуры не наблюдается, температура возрастает монотонно.

Во время опытов было замечено, что эффект скачка температуры не наблюдается, если опыт производится через небольшой промежуток времени (порядка 2—4 час.) после другого опыта, вне зависимости от того, в каком газе производился предыдущий опыт — в водороде, азоте или аргоне.

Для того чтобы воспроизвести картину температурных скачков, интервалы между опытами должны быть не менее 16—20 час. На основании этих опытов было предположено, что причиной колебаний температуры является кратковременное изменение теплопроводности пространства, в котором заключен нагревательный элемент. Это изменение теплопроводности связано с тем, что при повышении температуры из материалов, соприкасающихся с нагревательной спиралью, выделяются пары некоторых веществ (воды, окклюдированных газов и т. п.). Эти вещества, выделяясь в окружающее спираль пространство (в данной установке в кольцевой зазор между печью и теплоизолирующей кварцевой трубкой), изменяют его теплопроводность, что немедленно сказывается на температуре внутри печи.

С течением времени выделившиеся пары, количество которых, разумеется, очень елико, распределяются по всему объему аппаратуры, и теплопроводность простран-а вокруг нагревательного элемента принимает практически то же значение, что и лучае чистого газа. Поэтому температура внутри печи изменяется до устойчивой, тоянной величины.

Все газы, за исключением водорода и гелия, обладают примерно одинаковой лопроводностью (абсолютные значения ее для разных веществ отличаются друг друга не более, чем в 2—3 раза) [1]. Поэтому прибавление небольшого количества ого газа к другому практически не изменит теплопроводности последнего. Дей-ительно, опыты с азотом и аргоном показали отсутствие каких-либо скачков тем-атуры внутри печи при нагревании.

Водород и гелий имеют теплопроводность, примерно в 10—20 раз бóльшую, чем сех других газов. Поэтому прибавление иного газа к ним должно резко уменьшить марную теплопроводность и вызвать, согласно изложенному, максимумы темпе-

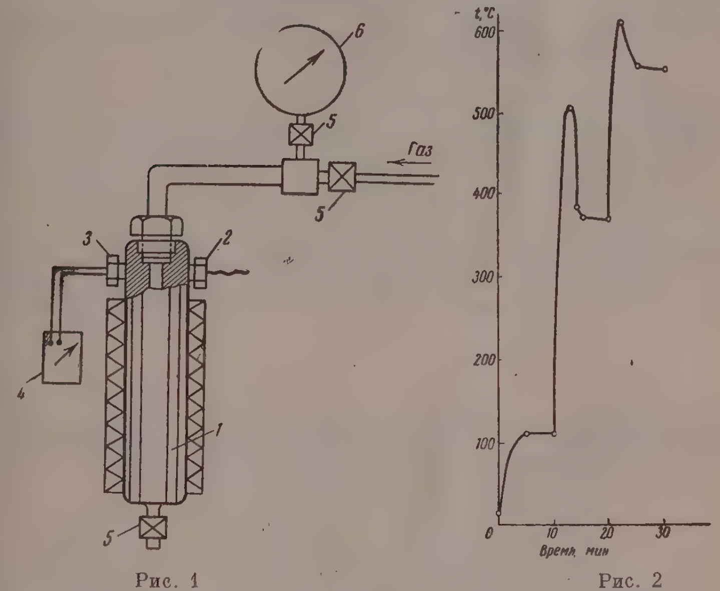


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Схема установки. *1* — бомба с внутренним нагревателем и водяной рубашкой; *2* — токоподводящий электроввод; *3* — электроввод для термопары; *4* — пирометр; *5* — вентили; *6* — манометр

Рис. 2. Характер изменения температуры во времени при разных мощностях тока нагрева. Изменения мощностей тока нагрева от 0 до 106; от 106 до 456; от 456 до 720 W

туры внутри печи. Для проверки этого предположения были сделаны опыты в среде лия. Они дали такие же скачки температуры, как и в водороде, но немного меньшие абсолютной величине, так как теплопроводность гелия несколько меньше, чем водорода. Постепенное исчезновение температурных скачков при повышении давле-я рабочего газа можно, по-видимому, объяснить тем, что количества выделившихся ров становятся уже недостаточными, чтобы сильно изменить суммарную тепло-оводность среды, так как концентрация рабочего газа увеличивается. К тому же иливающаяся при высоких давления конвекция [2] будет способствовать ускорению вномерного распределения газообразных компонентов по всему пространству утри аппаратуры.

Наличие большого промежутка времени между двумя повторяющимися опытами жно объяснить двояко: или выделившиеся вещества адсорбируются снова, когда чь не нагрета, на что нужно длительное время; или выделение летучих веществ про-ходит только из мест непосредственного соприкосновения металла нагревательной ирали с теплоизолирующими материалами; в дальнейшем, когда печь не нагрета, и летучие вещества диффундируют из массы материала в те места, где они отсут-вуют, чтобы установилось равновесное состояние, на что нужно длительное время.

Для окончательной проверки предположения, что колебания температуры свя-ны с изменением теплопроводности заполненных газов полостей, окружающих гревательный элемент, была создана печь, в которой все зазоры были уничтожены полнением их теплоизолирующим веществом. В качестве вещества был выбран

огнеупорный бетон — жаростойкий материал, обладающий высокой прочностью, которая достигается без обжига [3].

Нагревательная трубка с намотанной на нее проволокой была обмазана толстым слоем огнеупорной бетонной смеси. После затвердевания бетона получившаяся печь была отшлифована на шлифовальном станке по внутреннему диаметру стального сосуда (d = 20 *мм*) до 19,8 *мм*, т. е. печь входила в стальной сосуд с зазором в 0,1 *мм*.

Опыты, проведенные на такой печи, показали, что никаких колебаний температуры в среде любых газов при низких и высоких давлениях не наблюдается.

В дальнейшем печь с кварцевой трубкой обмуровывалась различными огнеупорными веществами: огнеупорным бетоном, смесью шамота и глиной и, наконец, чистым измельченным шамотом. При каждом материале наблюдались различные по величине скачки температуры, максимумы которых располагались при разных абсолютных температурах. Возможно, что метод скачков температуры в среде водорода или гелия окажется применимым для анализа минералов и других веществ на содержание в них конституционной воды и прочих летучих компонентов.

Можно также ожидать обратного эффекта — временного понижения температуры — при употреблении в качестве рабочих веществ газов с весьма малой теплопроводностью, т. е. газов с большими молекулами.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Академия наук СССР
Институт физики высоких давлений

Поступила
31.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1951.
2. Л. Ф. Верещагин, Я. А. Калашников, Докл. АН СССР, 99, 745, 1954.
3. К. Д. Некрасов, Огнеупорные бетоны, их свойства и применение, 1949.

TEMPERATURE FLUCTUATIONS IN AN ATMOSPHERE OF HYDROGEN AND OF HELIUM CAUSED BY EVOLUTION OF VOLATILES FROM THE APPARATUS ON HEATING

Ya. A. Kalashnikov (Moscow)

Summary

In studies where the heating block (electrical oven) is placed in the apparatus itself small amounts of various vapors (constitutional water, occluded gases) are evolved from the electrical and thermal insulations on heating. When working in an atmosphere of hydrogen or helium, the thermal conductivity of which is considerably higher than of all other gaseous compounds, the vapors evolved may decrease the thermal conductivity of the media near the oven for a short period. This is immediately manifested in sharp, short-time temperature maxima within the apparatus.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 9

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СИСТЕМЕ $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 — Ti(C_5H_5)_2Cl_2$

А. Е. Шилов, А. К. Зефирова и Н. Н. Тихомирова

Недавно А. Е. Шилов и Н. Н. Бубнов [1] наблюдали электронное парамагнитное онансное поглощение с g-фактором около 2 в буром осадке, образующемся при кции алюминийтриалкилов с хлоридами титана. Однако гетерогенность системы позволила получить сверхтонкую структуру спектров поглощения и изучить при-ту образующегося радикального комплекса.

Мы исследовали гомогенную систему $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 — Ti(C_5H_5)_2Cl_2$ в растворе уола при комнатной температуре. Во всех случаях при концентрации $(изо\text{-}C_4H_9)_3$ $2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* и отношениях $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 : Ti(C_5H_5)_2Cl_2 = 2 : 1$; $10 : 1$; : 1; 100 : 1 имело место резонансное поглощение. При соотношении реагентов 2 : 1 изучаемой системе был получен сигнал *1* (рис. 1, *а*) с g-фактором $1{,}976 \pm 0{,}001$.

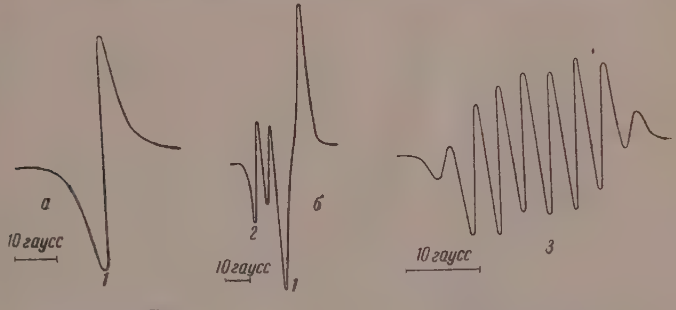


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР поглощения системы $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 — Ti(C_5H_5)_2Cl_2$: *а* — при отношении $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 : Ti(C_5H_5)_2Cl_2 = 2 : 1$; *б* — при отношении $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 : Ti(C_5H_5)_2Cl_2 = 10 : 1$

Рис. 2. Спектр электронного парамагнитного резонанса поглощения той же системы $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 — Ti(C_5H_5)_2Cl_2$ при отношении $Al(изо\text{-}C_4H_9)_3 : Ti(C_5H_5)_2Cl_2 = 100 : 1$

ри соотношении реагентов 10 : 1 в линии поглощения намечается слабо разрешенный ублет и появляется второй дублет *2* (рис. 1, *б*) с g-фактором $1{,}985 \pm 0{,}001$. При соотноении реагентов 100 : 1 нами наблюдался сигнал *3* с хорошо разрешенной сверхтоной структурой и с g-фактором $1{,}988 \pm 0{,}001$ (рис. 2). Сигнал *3* долго остается неизменым, тогда как сигналы *1* и *2* в течение нескольких дней переходят в сигнал *3*.

Установить строение радикальных комплексов, обуславливающих сигналы *1* *2*, в настоящее время трудно. Можно лишь утверждать, что эти комплексы не являтся обычными углеводородными радикалами, так как g-факторы всех сигналов заетно отличны от двух. Это указывает на довольно сильную связь спинового и орбиального моментов свободного электрона и на достаточно малое энергетическое различие между основным и возбужденным орбитальными состояниями.

Эти условия выполняются при локализации свободного электрона на атомах меаллов. Поэтому можно предположить, что в исследуемой нами системе локализация вободного электрона осуществляется на атомах Al или Ti.

Как видно на рис. 2 сверхтонкая структура спектра, соответствующая сигналу *3*, остоит из шести основных линий примерно одинаковой интенсивности и двух допол-

лительных линий с интенсивностью, в 3—4 раза меньшей. Расстояния между всем линиями спектра одинаковы и равны ~4 гауссам. Число основных линий сверхтонк структуры спектра свидетельствует о том, что неспаренный электрон взаимодейству с ядром, спин которого равен 5/2.

Этому условию в изучаемой системе удовлетворяет только атом алюминия, на котором, таким образом, в парамагнитном комплексе локализована часть плотнос неспаренного электрона. Дополнительные линии спектра обусловлены, возможн сверхтонким расщеплением за счет взаимодействия неспаренного электрона с 2-м эквивалентными водородными атомами (например, α-водородными атомами алкильнс группы). Взаимодействие неспаренного электрона с 2-мя протонами приводит к ра щеплению каждой из 6-ти линий спектра на триплет с соотношением интенсивно стей 1 : 2 : 1. Предполагая далее, что сверхтонкое расщепление на атомах Al и H од наково, можно получить спектр с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 4 : 4 : 4 : 4 : 3 : что близко к структуре наблюдаемого нами спектра *3*.

Авторы выражают благодарность Л. И. Захаркину и В. В. Гавриленко за лю безное предоставление триизобутилалюминия.

Поступила
6.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Шилов и Н. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. № 3, 1958.



СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ГОРБАЧЕВ

(К 60-летию со дня рождения)

17 августа 1959 г. исполнилось 60 лет видному советскому физико-химику — рофессору С. В. Горбачеву.

Питомец Московского государственного университета, он еще в стенах универ-тета устанавливает научное содружество с талантливой молодежью, группировав-йся вокруг проф. Б. В. Ильина. Членами этого студенческого содружества были кие крупные ученые, как П. А. Ребиндер, В. К. Семенченко, В. В. Тарасов, А. Путилов, Ю. В. Ходаков, Н. А. Шишаков и др.

С 1921 и до 1938 г. С. В. Горбачев работал в Центральном научно-исследователь-ом химико-фармацевтическом институте в Москве. В этом институте им организовано изико-химическое отделение, которое приняло активное участие в создании и разви-и отечественной химико-фармацевтической промышленности. Можно определенно азать, что нет такого раздела физической химии, в котором С. В. Горбачев не рабо-л бы лично. Следует особенно отметить его работы над проблемой производства йода брома. На основании работ С. В. Горбачева, О. Ю. Магидсона и других было постав-но производство йода с использованием нового вида сырья— буровых вод нефтепро-слов. С. В. Горбачевым совместно с Н. Б. и В. Б. Миллер были выполнены фунда-нтальные измерения парциальных давлений над солевыми системами при окислении омидов хлором. Результаты этих работ были использованы при создании производств да и брома и вошли в ряд монографий.

В 1932—1936 гг. С. В. Горбачев приглашается в Государственный геофизический ститут для организации в нем физико-химической лаборатории. В этой лаборатории оф. С. В. Горбачев с сотрудниками выполняет ряд работ по изучению элементар-х процессов в аэрозолях. Из этих работ наибольшую известность получили иссле-вания по теории действия звукового поля на аэрозоли.

С 1930 г. до настоящего времени научная и педагогическая работа проф. В. Горбачева протекает в Московском химико-технологическом институте им. И. Менделеева, где он последовательно занимает должности доцента, профессора, ведующего кафедрой физической химии и в 40-х годах пять лет был заместителем ректора по научной работе. Здесь же им выполнена и защищена в 1941 г. доктор-ая диссертация, посвященная теории возникновения новой фазы. Работа С. В. Гор-чева впервые дала физически обоснованное и математически формулированное опи-ние максимума вероятности возникновения новой фазы, обнаруженного еще в рабо-х Таммана. Несомненный научный интерес имеет предложенный С. В. Горбачевым тод эффективного искривления фазового пространства, при помощи которого он шил задачу о флуктуациях в непредельных системах и в дальнейшем использовал от метод для объяснения фазовой поляризации, возникающей при катодном выделе-и металлов.

Еще в середине 20-х годов С. В. Горбачевым были начаты работы по электрохими-ским процессам: он разработал для промышленности электрохимические методы лучения бензальдегида из толуола, регенерации хромпика, получения амальгамы ди, получения трехвалентного марганца, окисления йодидов и др. В последнее деся-

тилетие научная деятельность проф. С. В. Горбачева сосредоточилась главным образо на наиболее общих проблемах кинетики электрохимических реакций.

На протяжении ряда лет он развивал мысль, что электрохимию следует сблизит с химической кинетикой, обращая внимание на то, что скорость химической реакци в большой степени определяется величиной энергии активации соответствующего про цесса. Проводя эту идею, проф. С. В. Горбачев совместно с Н. П. Жуком, А. В. Измаі ловым, Я. И. Вабелем и другими впервые систематически исследует влияние темп ратуры на скорость электрохимических процессов. Выполненные С. В. Горбачевым и следования в области электрохимической кинетики привели С. В. Горбачева к об яснению ряда закономерностей электрохимической поляризации. Эти результат широко проникли в современную литературу и объединяются под названием «тем пературно-кинетический метод».

Расширяя рамки температурных исследований процессов электролиза, проф С. В. Горбачев совместно с В. А. Мильчевым впервые исследовал процессы электро лиза водных растворов до температуры 200° С, а в настоящее время проводит их д температур, превышающих 300° С.

Совместно с О. Б. Хачатурян и В. А. Мильчевым С. В. Горбачев нашел способ расчета поляризации при электролизе окислительно-восстановительных систем.

Много душевных сил и внимания уделяет проф. С. В. Горбачев своим аспиранта при выполнении широко задуманных исследований. В последнее время, в связи с по становкой величественных задач семилетнего плана, проф. С. В. Горбачев особое внима ние уделяет вопросам ускорения процессов электролиза, что является одной из самы актуальных проблем промышленной электрохимии.

Советское правительство высоко оценило научную и учебную работу проф С. В. Горбачева, наградив его орденом Ленина, орденом Знак Почета и тремя медалями

С. В. Горбачев находится в полном расцвете своих творческих сил. Пожелае ему дальнейших успехов в его многогранной и плодотворной деятельности на благ советской науки.

Б. Б. Кудрявцев, Н. Т. Кудрявце

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Письма в редакцию

Хроника

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Communications to the Editor

Miscellany

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

С № 1 1959 г. Редакция журнала Физической химии изменяет порядок публикации статей в отделе писем в Редакцию и дискуссионны соответственно решению ОХН Академии наук СССР, выписку из которого приводим ниже:

I. В целях срочной публикации наиболее крупных, принципиальны достижений науки, задержка опубликования которых может привести ущербу в приоритете отечественной науки, ввести во всех журнала Отделения химических наук АН СССР раздел «Письма в редакцию».

Редакция журнала обязана публиковать статьи, направленные в раздел «Письма в редакцию», не позже 2-х месяцев со дня их поступлени в редакцию.

Общий объем статьи для раздела «Письма в редакцию» не долже превышать 1800 знаков, включая формулы, таблицы и проч.

Редакция журнала не должна допускать опубликования в раздел «Письма в редакцию» работ, не имеющих крупного, принципиальног значения. Ответ о принятии статьи к срочному опубликованию либ отказ должен быть направлен автору в 3 недельный срок.

Обязать членов Отделения в недельный срок давать отзыв на запро редакции о целесообразности опубликования статьи в разделе «Письм в редакцию».

II. В целях своевременного опубликования критических замечаний имеющих принципиальный характер, рекомендовать публикацию в химических журналах Академии наук (кроме журнала «Успехи химии») статей дискуссионного характера.

В журнале следует публиковать только одну критическую статью по поводу помещенной в данном журнале статьи, а также одно возражени автора критикуемой статьи. Дальнейшая же дискуссия может быть продолжена на соответствующем ученом совете. В случае необходимост по рекомендации ученого совета журнал публикует краткую информацию о результатах дискуссии.

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-08688 Подписано к печати 16/IX-1959 г. Печ. л. 18,49+1 вкл. Уч.-изд. л. 19,6
Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 6 3/4 Зак. 2085. Тираж 3550 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 р. 50 к.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1960 ГОД НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Названия журналов	Номеров в год	Подписная цена	
		годовая	полугодовая
ОБЩЕАКАДЕМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ			
Вестник Академии наук СССР	12	96	48
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	518—40	259—20
Доклады Академии наук СССР (с 6-ю коленкоровыми папками с тиснением)	36	542—40	272—20
Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР	4	28	14
Известия Сибирского отделения АН СССР	12	84	42
Природа	12	84	42
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Акустический журнал	4	48	24
Астрономический журнал	6	99	49—50
Журнал технической физики	12	126	63
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288	144
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая	12	180	90
Известия Академии наук СССР, серия математическая	6	90	45
Известия Академии наук СССР, серия физическая	12	144	72
Кристаллография	6	90	45
Математический сборник	12	144	72
Оптика и спектроскопия	12	162	81
Приборы и техника эксперимента	6	90	45
Теория вероятностей и ее применения	4	45	22—50
Физика твердого тела	12	150	75
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Высокомолекулярные соединения	12	150	75
Геохимия	8	72	36
Журнал аналитической химии	6	72	36
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45	22—50
Журнал неорганической химии	12	270	135
Журнал общей химии	12	330	165
Журнал прикладной химии	12	225	112—50
Журнал физической химии	12	270	135
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	180	90
Коллоидный журнал	6	72	36
Радиохимия	6	72	36
Успехи химии	12	96	48
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Автоматика и телемеханика	12	135	67—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Металлургия и топливо	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Механика и машиностроение	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Энергетика и автоматика	6	75	37—50
Прикладная математика и механика	6	117	58—50
Радиотехника и электроника	12	165	82—50

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ в пунктах подписки Союзпечати, почтамтах, конторах и отделениях связи, общественными уполномоченными на предприятиях и в учреждениях, в научно-исследовательских институтах и учебных заведениях.

Подписка принимается также магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:

Москва, К-12, Б. Черкасский пер., 2/10.

«АКАДЕМКНИГА»